

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de los Materiales



**MODELIZACIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE
ORIGEN DIFUSIONAL PRODUCIDAS POR
DESCOMPOSICIÓN ISOTÉRMICA DE LA AUSTENITA EN
UN ACERO CARBONO MANGANESO (0,37 - 1,45MN)
MICROALEADO CON VANADIO Y TITANIO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Carlos Capdevila Montes

**Bajo la dirección del doctor
Carlos García de Andrés**

Madrid, 2003

TI 1999/23

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314276165

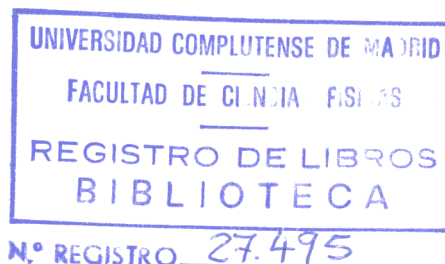
**MODELIZACIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE ORIGEN
DIFUSIONAL PRODUCIDAS POR DESCOMPOSICIÓN
ISOTÉRMICA DE LA AUSTENITA EN UN ACERO CARBONO
MANGANESO (0,37 C - 1,45 Mn) MICROALEADO CON VANADIO
Y TITANIO.**

TESIS DOCTORAL

CARLOS CAPDEVILA MONTES

Director:

CARLOS GARCÍA DE ANDRÉS



DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Mayo de 1999

*A Ketty, Carlos, Silvia, Kike,
Geni, Mimi y Lucas.*

*"Hacer todo lo que es posible hacer es ser un hombre,
hacer todo lo que nos gustaria hacer es ser Dios"*

Napoleón (1769 - 1821)

*"Quiero saber cómo Dios creó el mundo. No estoy
interesado en este o aquel fenómeno, en el espectro de
este o aquel elemento. Quiero conocer Sus
pensamientos, el resto son detalles"*

A. Einstein (1879 - 1955)

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. Carlos Capdevila Montes, presentada en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (C.S.I.C.), bajo la dirección del Dr. D. Carlos García de Andrés, Investigador Científico del C.S.I.C.

Agradecimientos

En estos cuatro años de tesis, han sido muchos los que, de una manera u otra, me han apoyado y ayudado a llegar a buen puerto. En primer lugar, quiero expresar mi especial agradecimiento al Dr. D. Carlos García de Andrés por el estímulo que de él he recibido y por su interés y constante apoyo en la ejecución y elaboración de esta Tesis.

Agradezco al Profesor D. Javier Piqueras de Noriega, Catedrático del Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas (U.C.M.), la labor y dedicación que me ha prestado en esta Tesis, como Tutor de la misma.

Al Dr. D. Antonio Formoso Prego, Director del CENIM, por las facilidades que he recibido para realizar este trabajo en las instalaciones del mismo. Mi sincero agradecimiento al Dr. D. Victor López por la ayuda recibida en el tema de Metalografía, así como a D. Cecilio Martínez y D. Ramón Bartolomé 'las cientos' de micrografías que han revelado para este trabajo.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud al Dr. H.K.D.H. Bhadeshia, Reader en Physical Metallurgy en la Universidad de Cambridge, por las facilidades prestadas en la utilización de los equipos informáticos que dispone el grupo de Transformaciones de Fase de esa Universidad, así como por su entusiasmo e ideas, que han sido de especial interés en el desarrollo de esta tesis.

Agradezco sinceramente al Centro de Estudios Industriales y Tecnológicos de Guipuzcoa (CEIT), el apoyo y ayuda que de ellos he recibido en la realización de esta tesis. En especial a Dr. Dña. Isabel Gutiérrez y a D. Iñaki Madariaga, con quien he mantenido largas

conversaciones. Asimismo, a GSB Forja por facilitarme el material con el cual realizar los ensayos llevados a cabo en este trabajo.

Ante la certeza de que esta tesis no hubiera podido llevarse a cabo sin su colaboración, quiero expresar mi especial gratitud a D. Norberto Santos y D. Javier Vara por llevarme de la mano a través del mundo de la dilatometría. Asimismo, a la Dra. Dña. Luisa Fernanda Alvarez por su inestimable colaboración.

Quiero que conste mi más especial y sincero agradecimiento a mi compañera y amiga Dra. Dña. Francisca Garcia Caballero por los consejos y el apoyo que en todo momento he recibido y que me han alentado a llevar a cabo este trabajo.

Finalmente me gustaria agradecer a mis compañeros del CENIM y, en particular a D. David San Martín y Dña. Maria Jesus Bartolomé, la ayuda que de ellos he recibido. No podría terminar estas líneas sin agradecer a toda mi familia y amigos (Angel, Berna, Carlos, Carmina, Conchi, Gareth, Iñaki, Jesus, Juan Ramón, Maria Jesus, Maria, Mari Cruz, Marcelo, Mike, Lola, Pedro, Philippe y Tomás) el haberme animado, apoyado y estimulado durante todos estos años.

Resumen

En este trabajo se han efectuado modelos teóricos, basados en teorías metalúrgicas fundamentales, que describen los procesos de nucleación y crecimiento de las transformaciones de fases de origen difusional producidas durante la descomposición isotérmica de la austenita en un acero de contenido medio en carbono microaleado de forja. Dichos modelos se han aplicado con éxito al cálculo de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica, ferrita idiomórfica y perlita que se forma, en función del tiempo, durante el tratamiento isotérmico a diferentes temperaturas. La influencia de factores como la temperatura del isotérmico, el tamaño de grano austenítico, la fracción de volumen inicial de inclusiones y el tiempo de mantenimiento isotérmico ha sido específicamente analizada en estos modelos. Su validación experimental se ha llevado a cabo con excelentes resultados mediante la aplicación de técnicas de dilatometría de alta resolución y análisis microestructural. Con este objetivo se ha realizado un amplio estudio experimental de las tres transformaciones de fases de origen totalmente difusional que tienen lugar durante el proceso de descomposición isotérmico de estos aceros (austenita \rightarrow ferrita alotriomórfica, austenita \rightarrow ferrita idiomórfica y austenita \rightarrow perlita).

Por otra parte, debido a la importancia del análisis dilatométrico en el estudio de las transformaciones de fases en estado sólido de aceros, en este trabajo se han realizado también modelos que permiten calcular la variación relativa de longitud en función del tiempo de mantenimiento isotérmico a partir del conocimiento de la cinética de las transformaciones que tienen lugar, de los parámetros de red y de los coeficientes de dilatación térmica de las fases presentes. Estos modelos, que han sido también convenientemente validados a nivel experimental, permiten, en definitiva, predecir satisfactoriamente el comportamiento dilatométrico del proceso de descomposición isotérmica de la austenita. Los excelentes resultados de la validación experimental de los modelos dilatométricos, reafirman indirectamente la fiabilidad de la modelización de las tres transformaciones estudiadas en este trabajo para un acero microaleado de forja de contenido medio en carbono.

Índice

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
<i>“Fases transformadas difusionalmente por descomposición isotérmica de la austenita”</i>	
1.1. Principios Generales de la Transformación de Austenita en Ferrita.....	10
1.1.1 Termodinámica de la formación de ferrita	12
1.1.1.1 Fuerza motriz para la nucleación de ferrita.....	18
1.1.2 Teoría de nucleación de la ferrita.....	20
1.1.2.1 Teoría de nucleación clásica.....	20
1.1.2.2 Lugares de nucleación heterogénea.....	24
1.1.3 Cinética de crecimiento de la ferrita	27
1.1.3.1 Difusividad del carbono en la austenita.....	27
1.1.3.2 Descripción matemática de la cinética de crecimiento de ferrita	29
1.1.4 Campos de difusión del carbono. Pinzamiento del crecimiento.....	37
1.1.5 Papel de las inclusiones en la nucleación de ferrita idiomórfica.....	40
1.1.5.1 Influencia del proceso de solidificación del acero en la formación de ferrita idiomórfica.....	42
1.1.5.2 Naturaleza de las inclusiones.....	44
1.1.6 Papel del tamaño de grano austenítico en la formación de ferrita idiomórfica	46
1.2 Principios Generales de la Transformación de Austenita en Perlita.....	48
1.2.1 Mecanismos de la transformación perlítica.....	49
1.2.2 Descomposición eutectoide.....	52
1.2.3 Cinética de la reacción perlítica.....	54

CAPÍTULO 2

“El modelo de transformación”

2.1	Trabajo Experimental.....	60
2.1.1	El dilatómetro de alta resolución.....	60
2.1.2	Tratamientos térmicos empleados.....	63
2.1.3	Microscopía electrónica de barrido.....	64
2.1.4	Analizador de imágenes.....	64
2.1.5	Metalografía cuantitativa.....	64
2.1.6	Cálculo de errores.....	66
2.2	Cálculo de las Temperaturas Críticas del Acero.....	68
2.2.1	Cálculo de la temperatura Ae_3 del acero.....	68
2.2.2	Cálculo de la temperatura Ae_1 y concentración del eutectoide del acero.....	70
2.3	Transformación de la Austenita en Ferrita Alotriomórfica en el Acero.....	74
2.3.1	Tiempo de incubación de ferrita alotriomórfica en el acero.....	75
2.3.2	Transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica superiores a Ae_1 . Efecto del soft- impingement	80
2.3.3	Resultados y validación experimental del modelo de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica superiores a Ae_1	86
2.3.3.1	Efecto del tamaño de grano austenítico.....	86
2.3.4	Transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ para temperaturas de descomposición isotérmica menores que Ae_1	94
2.3.5	Resultados y validación experimental del modelo de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ para temperaturas de descomposición isotérmica menores que Ae_1	99
2.3.5.1	Efecto del tamaño de grano austenítico.....	99
2.3.5.2	Efecto de la temperatura de descomposición isotérmica.....	101
2.4	Transformación de la Austenita en Ferrita Idiomórfica en el Acero.....	105
2.4.1	Estudio de las inclusiones presentes en el acero.....	106
2.4.1.1	Distribución y morfología de las inclusiones.....	106

2.4.1.2 Composición de las inclusiones.....	110
2.4.2 Nucleación de la ferrita idiomórfica en el acero.....	114
2.4.2.1 Papel del tamaño de grano austenítico.....	115
2.4.2.2 Variación de la barrera de energía para la nucleación.....	117
2.4.3 Cinética de crecimiento de ferrita idiomórfica en el acero.....	121
2.4.4 Resultados y validación experimental del modelo de Transformación de la austenita en ferrita idiomórfica en el acero....	123
2.4.4.1 Efecto del tamaño de grano austenítico y de la temperatura.....	125
2.5 Transformación de la Austenita en Perlita en el Acero.....	128
2.5.1 Nucleación de la perlita en el acero.....	129
2.5.2 Cinética de crecimiento de la perlita en el acero.....	132
2.5.3 Resultados y validación experimental del modelo de transformación de la austenita en perlita en el acero.	134
2.5.3.1 Efecto del tamaño de grano austenítico y de la temperatura.....	134
2.5.3.2 Modo de crecimiento de la perlita.....	139
2.6 Cálculo de la Variación Relativa de Longitud. Modelo Dilatómetro.....	145
2.6.1 Resultados y validación del modelo dilatómetro.....	150
CAPÍTULO 3	
<i>“Aplicaciones y validez del modelo”</i>	
3.1 Rango de validez y aplicaciones del modelo	154
3.1.1 Limitaciones del modelo	156
3.2 Control de la Cinética de la Ferrita Alotriomórfica en la Formación de Ferrita Acicular.....	157
3.2.1 Naturaleza y mecanismos de transformación de la ferrita acicular en el acero	158
3.2.2 Influencia de la ferrita alotriomórfica sobre la formación de ferrita acicular en el acero.....	160
3.3 Predicción de la Temperatura Eutectoide.....	162
CONCLUSIONES.....	164
BIBLIOGRAFÍA.....	168
APÉNDICE.....	A1/13

Introducción

El acero es uno de los materiales más importantes producidos en el mundo. Con él se fabrican innumerables productos y componentes industriales y tiene una amplísima gama de aplicación a muy diferentes niveles, desde barcos y coches, vigas para la construcción de edificios, hasta materiales de uso doméstico y latas de bebidas. Sería difícil encontrar un lugar de nuestra civilización donde no esté presente el acero. Es, sin duda, el material metálico más importante y común de la historia moderna de la humanidad. Ha sido también el más estudiado, pero es, a la vez, uno de los más difíciles de conocer. Hay muchas consideraciones metalúrgicas a tener en cuenta cuando se procesa el acero. Una pequeña alteración en la composición, en la solidificación y en el tratamiento térmico o termomecánico, pueden tener un impacto significativo sobre la microestructura final y las propiedades del acero. Por lo tanto, es necesario conocer profundamente estos efectos antes de pasar a la etapa de producción. Sin embargo, la realización de planes de ensayos exhaustivos es cara en tiempo y en dinero y, en muchos casos, de imposible realización a nivel industrial. Por esta razón, durante los últimos 20 años muchas investigaciones han estado enfocadas al desarrollo de modelos matemáticos que puedan predecir con fiabilidad la evolución de las transformaciones de fase en estado sólido que ocurren durante los procesos de enfriamiento del acero. Muchos investigadores han creado modelos basados en

los principios físico-matemáticos de las transformaciones de fase, utilizando teorías cinéticas de nucleación y crecimiento con el ánimo de desarrollar un modelo de aplicación para un amplio rango de aceros.

Por su estructura electrónica, atómica y cristalina, el hierro presenta diversas formas alotrópicas según el rango de temperaturas en que se encuentre. Son de especial interés la forma alotrópica γ o austenita con estructura cristalina FCC, estable a temperaturas superiores a los 1183 K, y la α o ferrita con estructura BCC estable en el rango de temperaturas que oscila entre temperatura ambiente y 1183 K. El cambio en la estructura cristalina puede ocurrir al menos por dos mecanismos diferentes. Si se mantiene la suficiente movilidad atómica durante el enfriamiento, la red FCC puede sufrir una *reconstrucción* completa en la forma de ferrita BCC por medio de la difusión de átomos a través de la intercara de transformación. Por otro lado, si la celda FCC es enfriada rápidamente hasta muy bajas temperaturas, no hay tiempo suficiente o movilidad atómica para facilitar la transformación difusional por movilidad atómica; en este caso, la fuerza motriz para la transformación aumenta con el sub-enfriamiento y la formación adifusional de martensita ocurre por un mecanismo de cizalla que implica un movimiento coordinado y sistemático de átomos a través de la intercara [1].

Al añadir elementos aleantes al hierro puro, y en especial el carbono, tienen lugar algunos cambios sutiles en los mecanismos de transformación. Los átomos de carbono en solución en la austenita¹ se encuentran dispuestos en posiciones intersticiales de la red FCC. Esta distribución del carbono es estable incluso a temperaturas inferiores a la correspondiente temperatura de transformación alotrópica FCC \rightarrow BCC en ausencia de carbono. Cuando la temperatura ha descendido lo suficiente, la contracción del parámetro de red hace que se expulse el carbono de las posiciones intersticiales y, una vez libre de carbono, la red FCC transforma a BCC. Por lo tanto la formación de ferrita² conlleva un enriquecimiento de la austenita aún no transformada o residual. A medida que desciende la temperatura, y

¹ La austenita (γ) es una fase estable del acero a alta temperatura, a partir de 996 K para un acero con contenido en carbono de 0,78% en peso, o de composición eutécticoide. La austenita es una solución sólida de carbono en hierro γ y presenta una estructura centrada en las caras (FCC).

² La ferrita (α) es la fase estable del acero a temperatura ambiente. Es una solución sólida de carbono en hierro α y cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (BCC).

progresar la transformación ferrítica, el grado de enriquecimiento de la austenita residual es tal que se descompone en ferrita y cementita³, Fe_3C (θ), formando una estructura laminar, típicamente eutectoide, llamada perlita⁴ [2].

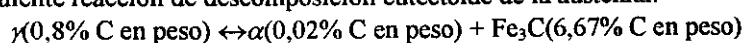
Según la clasificación de Dubé [3], la ferrita que crece por un mecanismo de origen difusional puede ser clasificada en dos formas principales: ferrita alotriomórfica y ferrita idiomórfica [3-5]. El término *alotriomórfico* significa que, aún siendo una fase cristalina en estructura interna, su aspecto microestructural no lo parece. La superficie que limita microestructuralmente el cristal no es regular y no representa la simetría de su estructura interna [6]. La ferrita alotriomórfica, la cual nuclea en el límite de grano austenítico, crece a lo largo del mismo a una velocidad superior a como lo hace en dirección normal al plano de frontera; así, su forma está fuertemente influenciada por la presencia de la frontera y consecuentemente no refleja necesariamente su simetría interna. La ferrita alotriomórfica se forma invariablemente en las fronteras de grano austenítico.

El término *idiomórfico* implica que la fase a considerar tiene microestructuralmente caras que recuerdan a su forma cristalina; en los aceros, se considera ferrita idiomórfica aquella que tiene una morfología razonablemente equiaxial. La ferrita idiomórfica se desarrolla generalmente de forma intragranular [3], presumiblemente en las inclusiones u otros lugares de nucleación heterogéneos [2,7].

Estas definiciones, sin embargo, tienen que ser ligeramente matizadas. En particular aquellas que hacen referencia a la observación de estas fases a nivel de microscopía óptica. Por ejemplo, la ferrita alotriomórfica presenta una morfología cristalográfica facetada aunque ésta no sea visible en una escala de observación óptica. Similarmente, en el caso de la ferrita idiomórfica no se sabe si la morfología refleja la simetría interna de la ferrita, o más bien si refleja la simetría de un bicristal γ - α [8]. De hecho, la facilidad con la que el

³ La cementita es un compuesto intersticial de carácter metálico, de fórmula Fe_3C . Constituye una fase metaestable del acero que cristaliza en el sistema ortorrómbico.

⁴ La perlita es el producto de descomposición eutectoide del acero y está formada por ferrita (α) y cementita (Fe_3C), según la siguiente reacción de descomposición eutectoide de la austenita:



Microestructuralmente, presenta una morfología característica de láminas alternadas de ferrita y cementita. Puede formarse mediante transformación isotérmica o por enfriamiento lento a partir de la fase austenítica.

núcleo de una fase forme caras al crecer, no es función sólo de la dependencia de la orientación con la energía interfacial, sino también de la fuerza motriz para la transformación [9]. En principio, la ferrita formada a altas temperaturas (baja sobresaturación en carbono) podría aparecer facetada, mientras que la formada a bajas temperaturas no. La morfología de ambas fases también está sujeta a dos factores externos que afectan significativamente a su crecimiento: el pinzamiento fuerte (hard-impingement) o pinzamiento físico entre dos granos adyacentes, y el pinzamiento suave (soft-impingement) debido al solapamiento de los frentes de difusión de dos granos cercanos [10].

La transformación en ferrita alotriomórfica e idiomórfica debe de ser entendida en el contexto de que no son las únicas fases o constituyentes microestructurales que aparecen en el acero. La formación de perlita en el acero involucra un crecimiento cooperativo y difusional de ferrita y cementita desde la austenita. En secciones planas, este microconstituyente eutectoide parece consistir en láminas alternadas de ferrita y cementita, las cuales en su conjunto forman una colonia de perlita. En realidad, las láminas de ferrita y cementita dentro de una colonia de perlita son cristales individuales. Las láminas de cada fase se conectan en tres dimensiones [11].

Los procesos de transformación de la austenita en ferrita alotriomórfica, idiomórfica o perlita mencionados anteriormente están gobernados por la estabilidad que tienen las fases involucradas en función de la temperatura, la composición y la presión. Usando las funciones termodinámicas de energía apropiadas y la función de energía libre de Gibbs, se puede calcular la configuración de las fases (fracciones y composición) que proporciona un mínimo en la energía libre. Sin embargo, la termodinámica no dice nada sobre el camino a seguir para obtener tales fases ni la velocidad a la que se producirán las transformaciones necesarias para ello. Eso corresponde al campo de la cinética de las transformaciones. La influencia de la cinética de las transformaciones sobre el desarrollo de nuevas fases y su microestructura es muy grande. Si la nucleación está limitada a unos pocos núcleos de ferrita en las fronteras de grano austenítico, el tamaño de grano ferrítico en la microestructura después de completada la transformación sería el mismo que en el grano austenítico previo. Si la nucleación de ferrita es más abundante, la microestructura

resultante mostrará un significativo refinamiento del grano con propiedades substancialmente diferentes de aquélla con una microestructura más grosera. Además, el que ocurran reacciones que den lugar a fases metaestables, que correspondan a un mínimo (local) de energía de Gibbs del sistema, puede ser también resultado de la influencia de la cinética de transformación.

La transformación de la austenita en ferrita puede ser descrita como un proceso de nucleación y crecimiento [12]. Paxton y Bain [13] fueron los primeros en introducir el estudio de las transformaciones isotérmicas producidas a temperaturas inferiores a la temperatura de inicio de la descomposición de la austenita, obteniendo las ya clásicas curvas temperatura-tiempo-transformación, o curvas TTT, características del acero estudiado. En su forma más simple las curvas tienen una forma de doble 'C', donde la nariz de la curva representa la temperatura para la cual la transformación comienza antes, es decir, la temperatura a la que la velocidad de nucleación de la transformación es máxima. La primera de estas curvas 'C' representa los pares temperatura tiempo para los que tiene lugar el comienzo de la transformación o el proceso de nucleación, y la segunda representa los pares de temperatura tiempo para los que finaliza la transformación isotérmica de la austenita [14]. La separación entre ambas indica la rapidez con la que se efectúa la transformación y está condicionada a la velocidad de crecimiento de las fases resultantes.

En este trabajo se han utilizado técnicas de metalografía cuantitativa para analizar experimentalmente la cinética de los procesos de transformación [15-19]. Por otra parte, en los cálculos necesarios para el desarrollo de los modelos se ha adoptado en origen la ecuación de Mehl-Johnson-Avrami [20-21]. Los modelos para el crecimiento de ferrita están basados en la difusión de carbono dentro de la austenita, difusión que actúa además como factor controlador en la expresión de la velocidad de crecimiento.

La transformación de la austenita en ferrita, además de generación de calor, implica un cambio de volumen por átomo de hierro [22]. La ferrita presenta un volumen atómico mayor que la austenita. La cementita Fe_3C (que tiene una red ortorrómbica) también presenta un mayor volumen atómico que la austenita. Por lo tanto, en todos los casos, el

volumen macroscópico de las muestras aumenta durante la transformación de descomposición de la austenita. Debido a esto, una de las maneras más clásicas de estudiar estas transformaciones es a través de la medida del cambio de volumen o, lo que es más fácil, de longitud, que experimenta una muestra durante el desarrollo de dicha transformación, lo cual constituye la base fundamental de la dilatometría. En este trabajo se presenta también un modelo de cálculo que permite predecir las dilataciones producidas durante la transformación isotérmica de la austenita. Este modelo tiene por objeto apoyar la validación del modelo de cálculo de la cinética de dicha transformación, propuesto en este mismo estudio.

Para las medidas dilatómetricas ha sido utilizado un dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000 [23-25]. Este equipo está dotado de un sistema de calentamiento y enfriamiento de gran versatilidad y baja inercia, ideal para la programación de ciclos térmicos con gran precisión, que ha permitido validar tanto la cinética como las variaciones relativas de longitud calculadas teóricamente en los modelos desarrollados en este trabajo.

Es importante destacar que la mayor parte de los trabajos que describen la descomposición de la austenita se han centrado en aceros de bajo contenido en carbono [26], aceros de ultra-bajo contenido en carbono [27-28], aceros de baja aleación [29] y aceros trabajados en frío y en caliente [30]. Sin embargo, no existe ningún modelo físico-matemático que describa tanto las fases como la secuencia de las mismas en un acero microaleado de forja de contenido medio en carbono como el empleado en este trabajo. Este es un acero de gran interés industrial, puesto que proporciona una microestructura que es capaz de mantener alta resistencia mecánica, ofreciendo a la vez una buena tenacidad. En este sentido se prevé un importante impulso en el desarrollo de este tipo de aceros durante los próximos años [31-32].

En este trabajo se ha podido observar bajo qué condiciones de ciclo térmico aplicado aparecen las tres fases transformadas difusionalmente (ferrita alotrópica, ferrita idiomórfica y perlita). Por otra parte, además de estas importantes observaciones que justificarían por si mismas un estudio específico sobre el desarrollo de la transformación difusional de la austenita en estos aceros, a lo largo de las investigaciones realizadas se han

encontrado comportamientos inéditos relacionados con la simultaneidad de ciertas etapas de descomposición de la austenita en una misma transformación y las secuencias en que aparecen.

Así pues, el objetivo principal de este trabajo se ha centrado, fundamentalmente, en el estudio global de los fenómenos de descomposición isotérmica de la austenita en aceros microaleados de forja de contenido medio en carbono, proponiendo explicaciones coherentes y rigurosas de los mismos apoyadas en la confirmación experimental y analizando con detenimiento los efectos e influencias que tienen sobre dichos fenómenos los parámetros térmicos que condicionan el desarrollo de los diferentes procesos implicados en el tratamiento térmico de estos materiales.

Bajo este planteamiento de objetivos, ha sido necesario realizar no sólo el estudio general de las transformaciones difusionales de fases y microconstituyentes producidas en estos aceros, sino, también, el estudio teórico de los diagramas de equilibrio en función de la composición completa de estos aceros. El conocimiento de la cinética que regula las transformaciones en los citados diagramas, la delimitación de sus dominios de existencia y, lo que es más importante, la evaluación de los efectos producidos por los parámetros empleados en el ciclo de calentamiento, es la condición necesaria de partida para poder acometer el estudio de las transformaciones isotérmicas de la austenita y, en particular, de las difusionales. Así, los métodos para la determinación teórica de los diagramas de equilibrio presentados en este trabajo, proporcionarán una herramienta muy útil para el cálculo de las temperaturas críticas del acero, que permitirá diseñar los ciclos térmicos más adecuados para la obtención de la microestructura deseada.

Especial interés se ha puesto en el estudio de las inclusiones que, debido a la gran variedad de elementos químicos presentes en la composición de estos aceros, aparecen en gran número y facilitan la nucleación de ferrita idiomófica. Para ello, se ha realizado un extenso trabajo experimental mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica con apoyo de análisis de imagen.

Partiendo del conocimiento preciso del diagrama de equilibrio y de las temperaturas críticas, se han investigado todas las transformaciones de equilibrio posibles que tienen lugar en estos aceros durante un ciclo isotérmico desde dos estados de austenización diferentes, analizando por tanto la influencia que tiene el tamaño de grano austenítico previo sobre los procesos de nucleación y crecimiento de cada fase. Asimismo, desde los dos estados de austenización preestablecidos, se ha estudiado el efecto que tiene sobre un segundo mantenimiento isotérmico a una temperatura intermedia, la precipitación de ferrita alotriomórfica en el límite de grano austenítico.

Por otra parte, los estudios experimentales realizados en este trabajo han permitido, también, revisar diversos criterios empleados tradicionalmente en el tratamiento térmico de estos aceros. La sistemática experimental ha recogido y analizado específica y globalmente cada parámetro vinculado al tratamiento, y ha evaluado su interrelación con las características de las microestructuras producidas.

Finalmente, el desarrollo de teorías capaces de justificar y explicar rigurosamente los fenómenos de transformación difusional involucradas en la descomposición isotérmica de la austenita constituyen el cuerpo principal de este trabajo.

CAPITULO I

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

A lo largo de este capítulo se exponen los fundamentos teóricos que han servido de base para efectuar la modelización de las transformaciones de fase realizada en el presente trabajo. Se incluye, asimismo, una amplia revisión de las investigaciones llevadas a cabo por otros autores en relación con las transformaciones de la austenita en ferrita alotriomórfica, idiomórfica y perlita, a partir de las cuales se ha construido el planteamiento general de los tres modelos desarrollados.

Teniendo en cuenta que el principal objetivo del trabajo es conocer los diferentes aspectos que determinan la formación de la ferrita alotriomórfica, idiomórfica y perlita, en este capítulo se analizan las principales características de estas microestructuras. Por otra parte, se tratarán también otros aspectos fundamentales para entender el proceso de transformación de la austenita en estas fases, como los relacionados con la teoría clásica de la nucleación y la influencia de los elementos de aleación en las transformaciones de los aceros.

1.1 Principios Generales de la Transformación de Austenita en Ferrita

La ferrita alotriomórfica es la variedad de la ferrita que se forma a más altas temperaturas por debajo de la temperatura A_{e3} del diagrama de fases es decir, con menores subenfriamientos. El término *alotriomorfo* proviene del Griego $\alpha\lambda\lambda\omicron\tau\rho\iota\omicron\varsigma$, que significa ‘extraño’ o ‘externo’, y $\mu\omicron\rho\phi\mu$ que significa ‘forma’ o ‘clase’. Esta definición describe cómo, aún siendo una fase cristalina en su estructura interna, no lo aparenta en la forma microestructural, ya que la superficie que limita microestructuralmente el cristal no es siempre regular y no parece representar a la estructura interna. Es decir, después de la nucleación en la frontera de grano austenítico, la ferrita alotriomórfica tiende a crecer más rápidamente a lo largo de los límites de grano austeníticos que perpendicularmente a ellos; así, su forma está fuertemente influenciada por la presencia de la frontera y, por lo tanto, no refleja su estructura interna. El tiempo que se requiere para formar una capa fina y continua de ferrita que *tapice* el grano austenítico es mucho menor que el requerido para su posterior engrosamiento hasta alcanzar el tamaño final. Dallam y Olson [33] han demostrado que el engrosamiento de la capa de ferrita es independiente del tamaño de grano inicial. Como consecuencia de esto, se puede suponer que la nucleación no tiene una gran influencia sobre la cinética general de la transformación.

La ferrita alotriomórfica es una fase importante en los aceros medios en carbono. Es la primera fase en formarse si se enfría la austenita hasta temperaturas inferiores a A_{e3} y, por tanto, determina la cantidad y composición de la austenita que todavía está sin transformar, de forma que, indirectamente, afecta a las subsiguientes transformaciones de dicha austenita en otras fases. Los alotriomorfos de ferrita generalmente nuclean en el límite de grano austenítico [34], ya que éstos son lugares de mayor energía que el interior del grano (Figura 1.1).

El rango de temperaturas donde se puede encontrar ferrita alotriomórfica por descomposición isotérmica de la austenita, está comprendido entre la temperatura A_{e3} y

aquella donde las transformaciones adifusionales empiezan a tener lugar. En el acero que se estudia en esta tesis, este rango está comprendido entre los 1053 K y los 823 K.

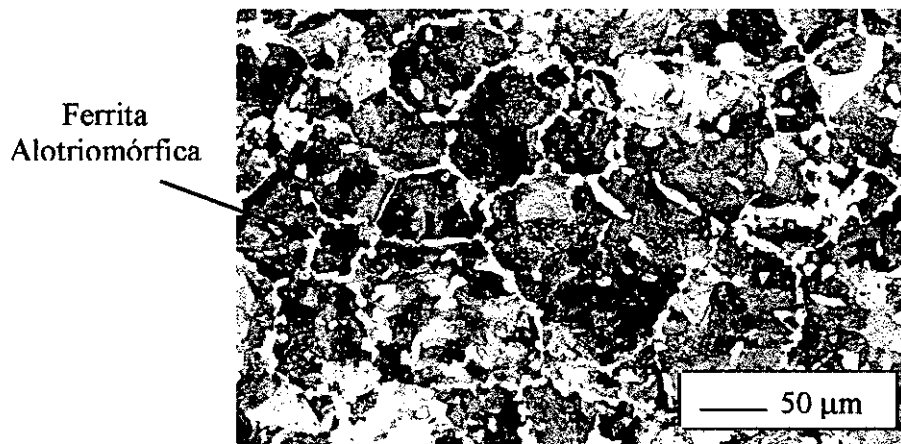


Figura 1.1: Micrografía de un acero medio en carbono donde aparece ferrita alotriomórfica decorando el grano austenítico.

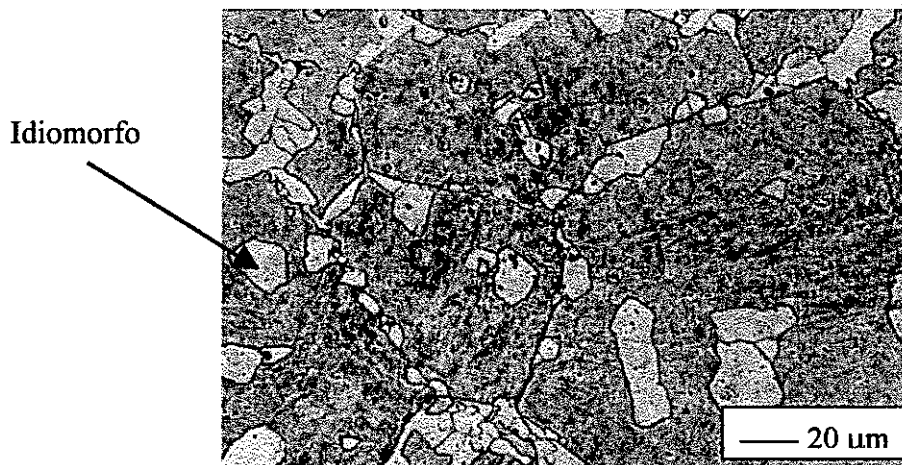


Figura 1.2: Micrografía de un acero medio en carbono donde aparece ferrita idiomórfica formada dentro del grano austenítico.

Otra morfología de ferrita que cobra también una especial importancia en la descomposición isotérmica de la austenita dentro del estudio de los aceros microaleados de contenido medio en carbono es la ferrita idiomórfica (Figura 1.2). El término idiomórfico implica que la fase a considerar presenta una morfología microestructural faceteada que recuerda a su estructura cristalina. En los aceros, se considera ferrita idiomórfica aquella

que tiene una morfología razonablemente equiaxial. La ferrita idiomórfica se forma generalmente de forma intragranular [3], presumiblemente en las inclusiones u otros lugares de nucleación heterogéneos [2,7].

Debido a que, tanto la transformación de la austenita en ferrita alotríomórfica como en idiomórfica corresponden intrínsecamente al mismo fenómeno, la descomposición de la austenita en ferrita de forma difusional debería tener lugar en un rango de temperatura idéntico. Sin embargo, experimentalmente se observa en este trabajo que la temperatura de aparición de ferrita idiomórfica es un poco menor con respecto a la de aparición de la ferrita alotríomórfica. La ferrita idiomórfica se forma en un rango de temperaturas que varía desde unas decenas de grados por debajo de la temperatura de inicio de descomposición de la austenita en ferrita, A_{e3} , hasta la temperatura donde las transformaciones de origen difusional empiezan a ser relativamente lentas y comienzan a tener lugar las transformaciones de origen no difusional tales como la ferrita Widmanstätten, la bainita y la martensita.

1.1.1 Termodinámica de la formación de ferrita

La fuerza motriz para la transformación isotérmica de la austenita en ferrita tiene su origen en la reducción de la energía libre del sistema obtenida cuando la red cúbica centrada en las caras (FCC) de la austenita se transforma a una red más estable, como la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) de la ferrita. El diagrama de energía libre representado en la Figura 1.3 muestra que a una temperatura particular, T_1 , la austenita de composición promedio \bar{x} puede disminuir su energía libre media al formar una ferrita de composición $x^{\alpha\gamma}$, quedando la austenita con una composición $x^{\gamma\alpha}$, enriqueciéndose por tanto con el carbono expulsado de la ferrita cuando ésta crece. A medida que la temperatura desciende, y la transformación ferrítica va progresando, la composición de la austenita residual seguirá la línea temperatura – composición A_{e3} (Figura 1.3) hasta alcanzar la temperatura y composición del eutectoide, momento este en el cual toda la austenita que no haya transformado en ferrita lo hará en perlita.

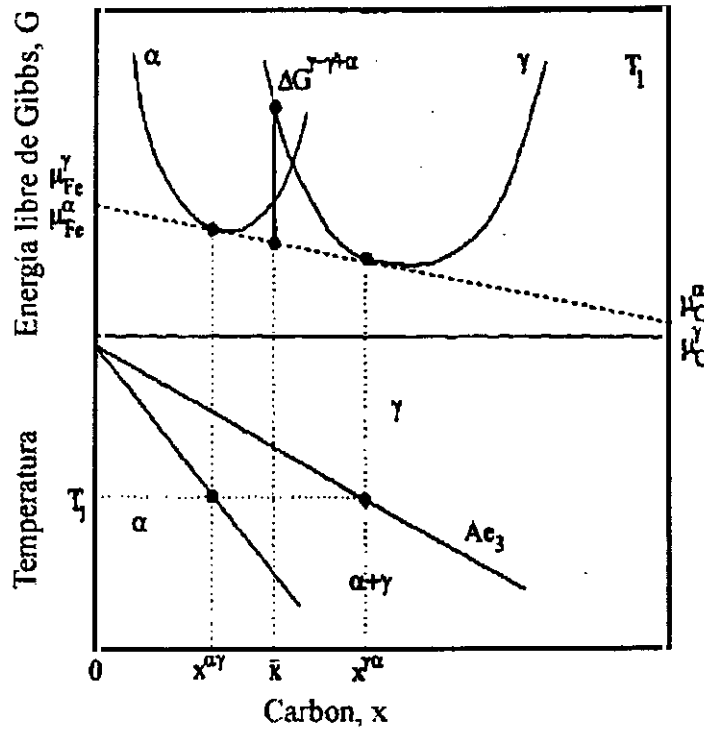


Figura 1.3: Variación de energía libre con la composición para la temperatura T_1 y la correspondiente sección del diagrama de equilibrio Fe-C.

Las fracciones molares de austenita y de ferrita, presentes a cada temperatura entre Ae_3 y la temperatura del eutectoide, pueden ser determinadas desde el diagrama de fases por la regla de la palanca. La fracción molar de ferrita es:

$$\Omega_{\alpha} = \frac{x^{\gamma\alpha} - \bar{x}}{x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}} \quad (1.1)$$

y la correspondiente fracción molar de austenita:

$$\Omega_{\gamma} = \frac{\bar{x} - x^{\alpha\gamma}}{x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}} \quad (1.2)$$

El equilibrio entre las dos fases conlleva que la tangente que determina el potencial químico¹ de los componentes en cada fase es común a ambas curvas de energía libre (Figura 1.3). Por lo tanto, los potenciales químicos del hierro y del carbono son los mismos en ambas fases:

$$\begin{aligned}\mu_{Fe}^{\alpha} &= \mu_{Fe}^{\gamma} \\ \mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\gamma}\end{aligned}\quad (1.3)$$

La fuerza motriz, $\Delta G_{Fe-C}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$ (Figura 1.3), puede ser determinada al restar la energía libre de la austenita sin transformar, G^{γ} , de la suma entre la fase producto, la ferrita (G^{α}), y la de la austenita enriquecida en carbono ($G^{\gamma'}$) ponderadas por las fracciones de cada fase presentes:

$$\Delta G_{Fe-C}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = G^{\gamma'} \Omega_{\gamma'} + G^{\alpha} \Omega_{\alpha} - G^{\gamma} \quad (1.4)$$

Representando la energía libre como función del potencial químico² se puede escribir

$$\begin{aligned}G^{\gamma} &= \bar{x} \mu_C^{\gamma} \{ \bar{x} \} + (1 - \bar{x}) \mu_{Fe}^{\gamma} \{ \bar{x} \} \\ G^{\gamma'} &= x^{\gamma\alpha} \mu_C^{\gamma} \{ x^{\gamma\alpha} \} + (1 - x^{\gamma\alpha}) \mu_{Fe}^{\gamma} \{ x^{\gamma\alpha} \} \\ G^{\alpha} &= x^{\alpha\gamma} \mu_C^{\alpha} \{ x^{\alpha\gamma} \} + (1 - x^{\alpha\gamma}) \mu_{Fe}^{\alpha} \{ x^{\alpha\gamma} \}\end{aligned}\quad (1.5)$$

¹ En el estudio de las aleaciones, es interesante conocer cómo cambia la energía libre de una fase dada al añadir una pequeña cantidad de átomos A, dn_A , a presión y temperatura constante. El tamaño del sistema se incrementará en dn_A y, por tanto, la energía libre total también se incrementará en una pequeña cantidad dG . Si dn_A es lo suficientemente pequeño, dG será proporcional a la cantidad de átomos A añadida. Entonces podemos escribir:

$$dG = \mu_A dn_A$$

La constante de proporcionalidad, μ_A , se llama energía libre molár parcial de A o, alternativamente, potencial químico.

² Para una solución binaria a temperatura y presión constante, se pueden sumar las distintas contribuciones de los componentes de la mezcla, es decir, $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$. Si un mol de fase contiene X_A moles de A y X_B moles de B, el tamaño del sistema puede incrementarse sin alterar su composición si A y B se añaden de forma adecuada. Por ejemplo, si la fase contiene el doble de átomos de A que de B la composición se mantendrá constante añadiendo 2 átomos A por cada átomo B. De esta manera el tamaño del sistema puede ser incrementado en un mol sin cambiar ni μ_A ni μ_B . Al añadir X_A moles de A y X_B moles de B, la energía libre del sistema se incrementará según: $dG = \mu_A X_A + \mu_B X_B$ (J mol⁻¹)

donde $\mu_C^{\gamma}\{\bar{x}\}$ representa el potencial químico del carbono en la austenita evaluado a la concentración nominal \bar{x} , y similarmente para los otros potenciales químicos.

Sustituyendo en la ecuación (1.4) y teniendo en cuenta la igualdad de los potenciales químicos de la ferrita y de la austenita para las nuevas fases formadas (de la construcción de la tangente común), se puede demostrar que [35]:

$$\Delta G_{Fe-C}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = \bar{x} (\mu_C^{\gamma'}\{x^{\gamma'\alpha}\} - \mu_C^{\gamma}\{\bar{x}\}) + (1 - \bar{x}) (\mu_{Fe}^{\gamma'}\{x^{\gamma'\alpha}\} - \mu_{Fe}^{\gamma}\{\bar{x}\}) \quad (1.6)$$

Tratando el potencial químico en base a considerar nuestro sistema como una solución regular³, se produce el resultado:

$$\Delta G_{Fe-C}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = \bar{x} RT \ln \frac{a_C^{\gamma'}\{x^{\gamma'\alpha}\}}{a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}} + (1 - \bar{x}) RT \ln \frac{a_{Fe}^{\gamma'}\{x^{\gamma'\alpha}\}}{a_{Fe}^{\gamma}\{\bar{x}\}} \quad (1.7)$$

donde $a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}$ es la actividad del carbono evaluada en la austenita para una concentración \bar{x} , y siendo los otros términos de actividad equivalentes a éste en significado. Por lo tanto, para calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la transformación de fase de la austenita en ferrita y austenita enriquecida, necesitamos conocer los valores de las composiciones de la frontera de fase, así como los de las actividades.

Para la construcción de un modelo matemático que prediga la evolución de la transformación ferrítica en todo el rango de temperaturas donde ésta es posible, es necesario conocer los valores de las composiciones de equilibrio de las fronteras de fase $\alpha/\alpha+\gamma$ y $\gamma/\gamma+\alpha$ en el rango de temperaturas de dicha transformación en condiciones de equilibrio, para poder extrapolarlas a temperaturas por debajo de eutectoide, alcanzadas en condiciones de transformación isotérmica. Existen datos experimentales disponibles para las composiciones de equilibrio de las fronteras de fases en aleaciones Fe-C [37-38], pero no es posible obtenerlos para temperaturas por debajo del eutectoide, por lo que se hace

³La expresión para el potencial químico en una solución binaria regular se define como [36]:

$$\mu_A = G_A + RT \ln a_A \text{ y } \mu_B = G_B + RT \ln a_B$$

muy necesaria una extrapolación fiable. Existen muchos modelos que, a partir de resultados termodinámicos establecen funciones empíricas que aproximarían el cálculo de estas composiciones; sin embargo, estas funciones no pueden ser extrapoladas para un régimen de temperaturas por debajo del eutectoide con mucha fiabilidad. Por otra parte, los paquetes informáticos comerciales como es el MTDATA [39] y el Thermocalc [40], contienen una base de datos termodinámicos grande y rigurosa. De ella se pueden sacar los valores termodinámicos del equilibrio. Estos datos pueden ser acoplados a modelos de transformación, como es el caso del paquete informático DICTRA [41].

Los modelos para el comportamiento termodinámico de las soluciones sólidas considerados en esta tesis, incluyen el modelo de soluciones regulares o modelo cuasi-químico [36], el cual extiende el modelo para soluciones ideales a soluciones reales donde la entalpía de mezcla es distinta de cero, y puede ser aplicado con más fiabilidad a las soluciones sólidas intersticiales [42].

Aaronson, Domian y Pound aplicaron tres modelos de soluciones sólidas a la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ de soluciones Fe-C [43]. Ellos encontraron que el modelo cuasi-químico de primer orden de Lacher, Fowler y Guggenheim [44-45] facilita la obtención de ecuaciones con las cuales poder calcular las actividades del carbono y del hierro tanto en la austenita como en la ferrita y, por tanto, el cambio de energía libre para la transformación. El modelo puede, además, ser extendido, al menos, a sistemas que incluyan un elemento sustitucional, X , para que pueda tener un valor práctico para el caso de los aceros. Una aproximación debida a Zener [46], combinada con el modelo anteriormente mencionado de Fe-C, facilita todavía más los cálculos para el caso de aleaciones del tipo Fe-C-X. Zener [46] propuso que el cambio de energía libre para la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el hierro puro podría ser dividido en un componente magnético y otro no-magnético, $\Delta G_{nm}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ y $\Delta G_{mag}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, respectivamente. Entonces,

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \Delta G_{nm}^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G_{mag}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (1.8)$$

Consideró que un elemento aleante afectaría a estas dos componentes de forma separada. Asumiendo que la curva de la energía libre frente a la temperatura para el hierro puro y la

aleación Fe-X difieren sólo por un desplazamiento de la curva paralelo al eje de temperaturas, la componente magnética y no-magnética para el cambio de energía libre para la transformación de austenita en ferrita se podría expresar:

$$\begin{aligned}\Delta G_{nm}^{\gamma \rightarrow \alpha} &= 1.41(T - y\Delta T_{nm}) \\ \Delta G_{mag}^{\gamma \rightarrow \alpha} &= -1.41(T - y\Delta T_{mag})\end{aligned}\quad (1.9)$$

donde y corresponde a la fracción molar del elemento aleante sustitucional. Zener, además, determinó la magnitud y dirección de este desplazamiento en temperaturas [43,46] para distintos aleantes sustitucionales (Tabla 1.1), por lo cual se puede incorporar su efecto al cambio de energía libre de Gibbs de la transformación.

Tabla 1.1

Valores de ΔT_{mag} y ΔT_{nm} para diferentes elementos sustitucionales.

Elemento Aleante	ΔT_{mag} (°C)	ΔT_{nm} (°C)
Si	-3	0
Mn	-37.5	-39.5
Ni	-6	-18
Mo	-26	-17
Cr	-19	-18
V	-44	-32
Al	8	15

Así, Zener concluyó que el cambio de energía libre para un sistema Fe-C-X se expresará sumando las componentes magnética y no magnética a la ecuación (1.7) para el sistema Fe-C:

$$\Delta G_{Fe-C-X}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = 1.41y(\Delta T_{mag} - \Delta T_{nm}) + \Delta G_{Fe-C}^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} \quad (1.10)$$

1.1.1.1 Fuerza motriz para la nucleación de ferrita

Una vez que se ha determinado el cambio de energía libre para la transformación global de la austenita en ferrita, hay que determinar cual es, específicamente, la fuerza motriz para la nucleación de ferrita. En una solución binaria, se puede obtener este valor desde el diagrama energía libre – composición, usando la construcción de la doble tangente, la cual fue deducida por Hillert [11], como se ilustra en la Figura 1.4.

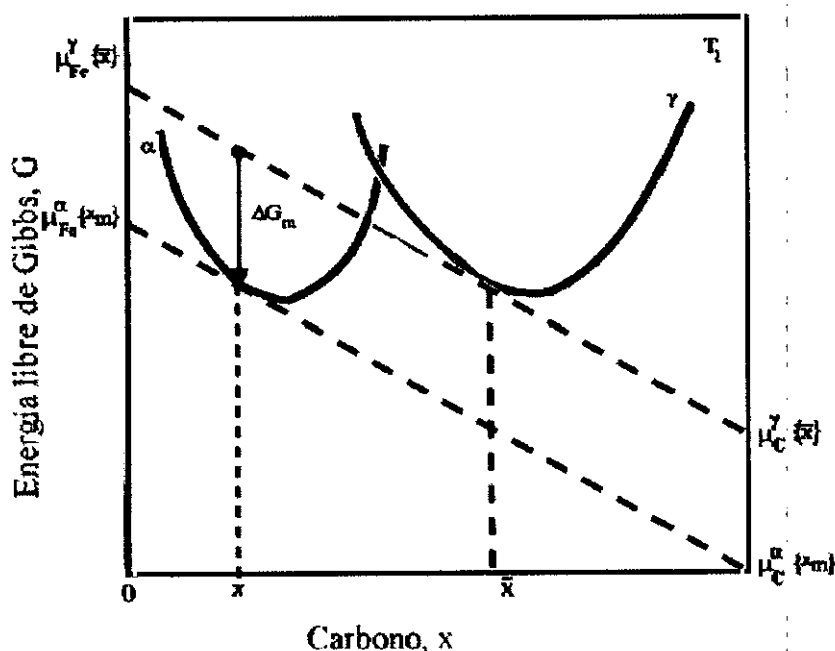


Figura 1.4: Gráfico que representa el cambio de energía libre con la composición, mediante la construcción de las tangentes paralelas para determinar el cambio de energía libre para la nucleación, ΔG_m .

Asumimos que la formación de los núcleos de ferrita produce un cambio infinitesimalmente pequeño en la composición en carbono de la austenita, ya que el núcleo de ferrita formado es muy pequeño. En el caso límite, a medida que este cambio tiende a cero, la composición de la austenita tiende a la composición nominal, \bar{x} . Esta construcción de la doble tangente consiste en dibujar una tangente a la curva de la energía libre para la austenita en el punto de composición \bar{x} y una segunda tangente a la curva de la ferrita en el valor de composición del núcleo, x . De esta forma, se puede determinar el valor del cambio

máximo de energía libre, ΔG_m , que está disponible para la nucleación. El valor más probable de la composición del núcleo (x) será aquel que maximice el valor de ΔG_m , llegándose a demostrar [47] que esto ocurre cuando las dos tangentes son paralelas.

Del diagrama mostrado en la Figura 1.4 se deduce que las diferencias en el potencial químico del hierro en la ferrita a la composición del núcleo y en la austenita a la composición nominal ($\mu_{Fe}^{\alpha}\{1-x\} - \mu_{Fe}^{\gamma}\{1-\bar{x}\}$) y, del carbono en la ferrita a la composición del núcleo y en la austenita a la composición nominal ($\mu_C^{\alpha}\{x\} - \mu_C^{\gamma}\{\bar{x}\}$), son iguales. A partir de esta igualdad en las diferencias entre los potenciales químicos del hierro y del carbono, se deduce [47] la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + RT \ln \frac{a_{Fe}^{\alpha}\{1-x\}}{a_{Fe}^{\gamma}\{1-\bar{x}\}} - RT \ln \frac{a_C^{\alpha}\{x\}}{a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}} = 0 \quad (1.11)$$

donde $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ es el cambio de energía libre que acompaña la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el hierro puro, y donde $a_{Fe}^{\gamma}\{1-x\}$ representa la actividad del hierro en la austenita evaluada para la concentración $(1-x)$ y $a_{Fe}^{\gamma}\{1-\bar{x}\}$ es la actividad del hierro en la austenita evaluada para la concentración $(1-\bar{x})$. De forma similar, la $a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}$ y $a_C^{\alpha}\{x\}$ son las actividades del carbono en la austenita y en la ferrita evaluadas a la concentración nominal del acero (\bar{x}) y a una concentración x de carbono.

El valor de la concentración en carbono x que satisface numéricamente esta ecuación corresponde al valor de la concentración del núcleo de ferrita. Así mismo, de la Figura 1.3 se deduce el cambio de energía libre debido a la nucleación:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{a_C^{\alpha}\{x\}}{a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}} \quad (1.12)$$

donde $a_C^{\gamma}\{\bar{x}\}$ y $a_C^{\alpha}\{x\}$ son las actividades del carbono en la austenita y en la ferrita evaluadas a la concentración nominal del acero y a la concentración del núcleo de ferrita.

1.1.2 Teoría de nucleación de la ferrita

1.1.2.1 Teoría de nucleación clásica

Los primeros investigadores que formularon una teoría de nucleación fueron Volmer y Weber en 1926, posteriormente fue ampliada por muchos otros científicos, destacando las aportaciones realizadas por Becker y Döring en el año 1935. La teoría fue originalmente formulada para la condensación de vapor puro en fase líquida y considera que el mecanismo responsable de la aparición de un primer núcleo son las fluctuaciones aleatorias dentro de un conjunto de átomos. Las fluctuaciones en la densidad y en la concentración nos llevan a pequeños volúmenes de una fase naciente que adquiere un nuevo reordenamiento atómico, por lo cual se puede decir que ha ocurrido de forma local una transformación de fase. Éstas son llamadas *fluctuaciones de heterofase*. Una excelente revisión de este trabajo fue realizada por Christian [48].

Para un sistema puro, la fuerza motriz para la nucleación es suministrada en su totalidad por la diferencia entre las energías libres del estado inicial y el final de la mezcla, aunque pueden tener lugar muchos estados intermedios metaestables. Esta diferencia de energía se emplea en la aparición de un núcleo que ocupa un determinado volumen, así como la formación de unas nuevas intercaras creadas entre ambas fases. Si el núcleo está sometido a algún tipo de tensión en el interior de la fase donde se encuentra, habrá que añadir al balance de energías un nuevo término correspondiente a la energía de deformación. En la nucleación homogénea de una nueva fase α en una matriz γ , suponiendo núcleos esféricos de radio r , el cambio neto de energía libre es:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3 \Delta G_V + \frac{4\pi}{3}r^3 \Delta G_S + 4\pi r^2 \sigma_{\gamma\alpha} \quad (1.13)$$

donde $\sigma_{\gamma\alpha}$ es la energía interfacial por unidad de área entre las dos fases, ΔG_V es la fuerza motriz por unidad de volumen en la formación de α desde γ y ΔG_S es la energía de deformación por unidad de volumen. La barrera crítica de energía para nuclear, G^* , debe ser superada por medio de las fluctuaciones térmicas, hecho que ocurre cuando el núcleo

supera un determinado radio crítico, r^* , para el cual el cambio de energía libre entre la fase producto y la matriz es máximo. Entonces,

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -4\pi r^2 (\Delta G_v - \Delta G_s) + 8\pi r \sigma_{\gamma\alpha} = 0 \quad (1.14)$$

Por lo tanto,

$$r^* = \frac{2\sigma_{\gamma\alpha}}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (1.15)$$

y la barrera de energía crítica para la nucleación viene dada por:

$$G^* = \frac{16\pi\sigma_{\gamma\alpha}^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (1.16)$$

La Figura 1.5 representa esquemáticamente los términos de energía que participan en el proceso de nucleación, en función del radio del núcleo.

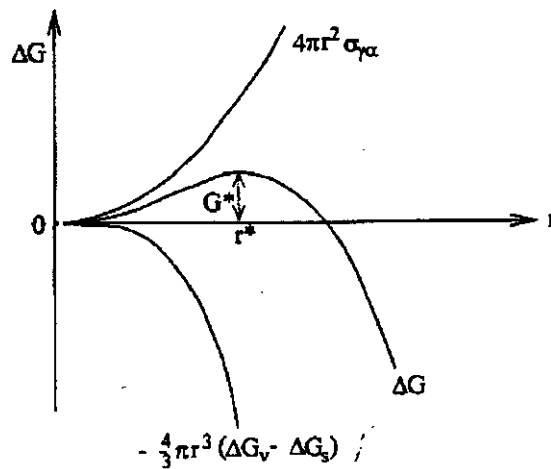


Figura 1.5: Cambio de energía libre (G^*) asociado a la nucleación homogénea de un núcleo esférico de radio crítico r^* .

Cuando no se alcanza el radio crítico, la energía libre se puede reducir disolviendo el núcleo. Por el contrario, si el núcleo tiene un tamaño mayor al crítico, la energía libre se

reduce por el crecimiento del núcleo. Esta reducción de la energía libre por unidad de volumen compensa el aumento de la energía por unidad de superficie.

Volmer y Weber supusieron que existía una distribución estacionaria de núcleos de tamaño $r < r^*$. El número de núcleos de tamaño crítico presentes, n_c , es la probabilidad de formación de los mismos multiplicada por el número total de átomos en la fase inicial (vapor), N :

$$n_c = N \exp \left\{ - \frac{G^*}{k_B T} \right\} \quad (1.17)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y, n_c es una función de distribución estadística para los núcleos de tamaño crítico. La velocidad de nucleación será entonces el producto de dicha distribución estadística por la probabilidad de que un átomo de fase vapor se incorpore en un núcleo crítico por unidad de tiempo (una frecuencia de colisión). La velocidad de nucleación por unidad de volumen, I_v , es entonces:

$$I_v = n_v \exp \left\{ - \frac{G^*}{k_B T} \right\} \quad (1.18)$$

donde v es la frecuencia de colisión y n_v es el número de átomos por unidad de volumen.

Hay un problema con la teoría de Volmer y Weber, y es que ellos asumieron que, en el estado estacionario, todos los núcleos que excedían el tamaño crítico crecerían rápidamente y dejarían de ser activos para la nucleación, de forma que el número de núcleos de tamaño crítico caería bruscamente una vez que $r > r^*$. Esta situación no es realista, ya que la probabilidad de que un núcleo pueda crecer o disolverse es la misma; de esta forma, Becker y Döring sugirieron que la función de distribución debería decrecer gradualmente hacia cero una vez que $r > r^*$. Esta consideración se reflejaría añadiendo un parámetro adimensional, Z , pre-exponencial, conocido como factor de Zeldovich, que multiplique a la ecuación (1.18):

$$Z = \frac{1}{r^*} \left(\frac{G^*}{3\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

Esta teoría, que permite calcular la velocidad de nucleación por unidad de volumen, ha constituido la base de todos los otros trabajos posteriores [49-50]. La única diferencia con el trabajo original de Becker y Döring es la elección del factor pre-exponencial. Para la nucleación de una fase sólida, la cinética de colisiones gaseosas arriba expuesta, no tiene apenas aplicación, así que el término de frecuencia para las colisiones entre átomos y la expresión para los núcleos críticos se deben corregir adecuadamente. Podríamos considerar la probabilidad de formación de un núcleo como el producto de una frecuencia de vibración atómica y un término exponencial que contenga la energía de activación para la transferencia de átomos a través de la intercara núcleo – matriz, Q . De la teoría de velocidad de reacción [51], el factor de frecuencia es $k_B T/h$. Por lo tanto, la velocidad a la cual un átomo en contacto con un núcleo atravesará la intercara que los separa a ambos y se incorporará a él, vendrá dada por una expresión de la forma $(k_B T/h) \exp\{Q/k_B T\}$. Con lo que, la velocidad de nucleación homogénea por unidad de volumen (en $m^{-3}s^{-1}$) será:

$$I_V^{HOM} = \frac{k_B T}{h} n_v Z \exp \left\{ - \frac{(G^* + Q)}{k_B T} \right\} \quad (1.20)$$

donde Q es una energía libre de activación por átomo y G^* es la energía libre crítica de activación para la nucleación, que viene representado por la ecuación (1.16) en donde se ha considerado $\Delta G_s = 0$ y, para ΔG_v , la energía libre para la activación por unidad de volumen, la expresión

$$\Delta G_v = \Delta G_m \frac{\rho}{N_A m_{Fe}} \quad (1.21)$$

donde ΔG_m , el cambio de energía libre para la nucleación, proviene de la ecuación (1.12), $m_{Fe} = 9,27 \cdot 10^{-26}$ (kg) es la masa de un átomo de hierro, $\rho = 7860$ (kg m^{-3}) es la densidad del acero y N_A el número de Avogadro.

1.1.2.2 Lugares de nucleación heterogénea

La teoría básica expuesta anteriormente considera la nucleación como un proceso homogéneo, que ocurre con igual probabilidad en todas las regiones de la mezcla. En realidad, la nucleación está favorecida por las heterogeneidades de dentro del material, tales como defectos, fronteras de grano e impurezas. Todas ellas son lugares de alta energía debido al área de la superficie creada entre ellas y la matriz, con lo cual la nucleación de partículas más coherentes en estos lugares lleva a una reducción en la energía libre. En el caso de la nucleación de la ferrita dentro de la austenita, los límites de grano son los lugares más favorecidos. Si despreciamos los efectos de tensión provocados por la nucleación, y las subsiguientes energías de deformación que aparecen, la fuerza motriz para la nucleación en un lugar particular dependerá de la reducción de energía libre debido a la destrucción de una superficie de frontera de alta energía. La destrucción de esta superficie suministrará la energía necesaria para que se constituya el núcleo y la nueva superficie núcleo – matriz.

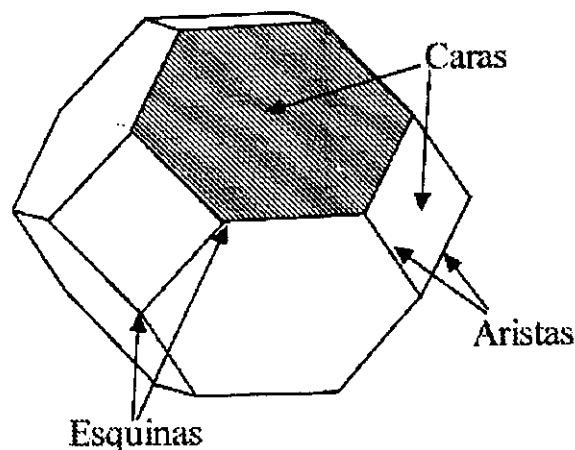


Figura 1.6: Diagrama esquemático de un grano austenítico, mostrando los tipos de lugares de nucleación.

Existen tres tipos de lugares para la nucleación en la frontera de grano: caras, aristas y esquinas (Figura 1.6). Para cada clase de lugar de nucleación, los dos factores más importantes son la densidad de dichos lugares y la probabilidad de nucleación en él, en

otras palabras, cómo de favorable es energéticamente hablando el formar un núcleo en el lugar en cuestión.

El primer tratamiento teórico de todo esto fue realizado por Cahn en 1956 [5], el cual utilizó los cálculos geométricos de Clemm y Fisher [52]. Cahn justificó una velocidad de nucleación heterogénea por unidad de área de frontera de grano de la forma siguiente:

$$I_S^{HET} = \frac{k_B T}{h} \rho_j \exp \left\{ - \frac{(K_2^j G^* + Q)}{k_B T} \right\} \quad (1.22)$$

donde ρ_j es una densidad de tipos de lugares de nucleación, es decir, representa el número de lugares de un tipo determinado disponibles para la nucleación, y K_2^j es un 'factor de forma' para los distintos lugares para la nucleación que tiene dimensionalidad, j , diferente. Así, $j=3$ corresponde a nucleación en inclusiones, 2 para las caras, 1 para las aristas y 0 para las esquinas o vértices del límite de grano austenítico (Figura 1.6). El valor de ρ_j es aproximadamente igual a [53]

$$\begin{aligned} \rho_3 &= \frac{K_1^3}{(\delta)^2} \\ \rho_2 &= \frac{K_1^2}{2(\delta)^2} \\ \rho_1 &= \frac{K_1^1}{2\delta d_\gamma} \\ \rho_0 &= \frac{K_1^0}{2(d_\gamma)^2} \end{aligned}$$

donde K_1^j representa la fracción de lugares en: las inclusiones (K_1^3), caras (K_1^2), aristas (K_1^1) y esquinas (K_1^0), susceptibles de formar un embrión (Cahn asumió que el grano austenítico tenía la forma denominada tetrakaidecaedrum (Figura 1.6)). El parámetro δ representa el espaciado interatómico tomado como 0,25 nm.

Estas expresiones, obviamente, indican que siempre hay un mayor número de lugares tipo cara que de aristas y, a su vez, mayor número de aristas que de esquinas, como se podría esperar de la consideración de un grano ideal de forma equiáxica. También estas expresiones reflejan la disminución de los posibles lugares de nucleación en el caso de aumentar el grano austenítico, y por tanto una disminución de la superficie de grano por unidad de volumen.

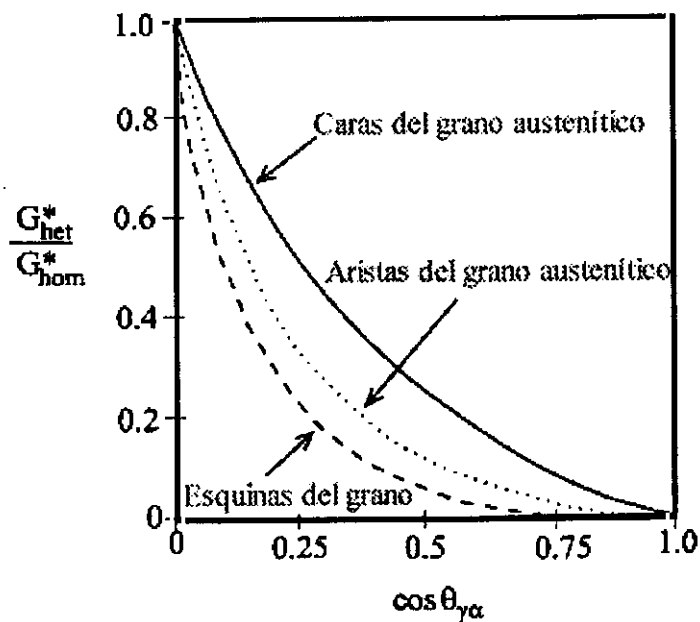


Figura 1.7: Relación entre la energía necesaria para la nucleación homogénea y la heterogénea para los distintos lugares de nucleación, en función de las energías interfaciales, $\cos \theta_{\gamma\alpha} = \sigma_{\gamma\gamma} / \sigma_{\gamma\alpha}$ [5-6]

El factor de forma es función de la relación entre la energía libre requerida para formar un núcleo en la frontera de grano y la necesaria para la nucleación homogénea. Los lugares con más baja dimensionalidad necesitan relaciones más pequeñas (Figura 1.7), así que los lugares esquina son más favorables que las aristas [54], las cuales son más favorables a su vez que las caras [55]. Las esquinas son la unión de tres fronteras de grano, por lo tanto habrá una mayor reducción en la energía libre si esta región de frontera desaparece como tal. En estos lugares, la nucleación homogénea es un proceso apenas favorable desde un punto de vista energético.

1.1.3 Cinética de crecimiento de la ferrita

1.1.3.1 Difusividad del carbono en la austenita [56-58]

El crecimiento de ferrita en los aceros es un proceso que está controlado por la difusión de carbono. El cómo ocurre la *repartición* de este carbono entre la ferrita y la austenita, y la difusión del mismo dentro de la austenita sin transformar son los procesos que marcarán la velocidad de transformación ferrítica. Por lo tanto, es de interés conocer una expresión matemática que describa cómo se difunde el carbono en la austenita. Kaufman, Radcliffe y Cohen [59] desarrollaron la siguiente ecuación empírica:

$$D_c = \frac{I}{2} \exp\{-30x\} \exp\left\{-\frac{Q_D}{RT}\right\} \quad (1.23)$$

donde Q_D , la energía de activación para la difusión, es una función de x , la fracción molar de carbono en la austenita. Sin embargo, esta ecuación, basada en una expresión empírica de la difusividad como una función de la fracción molar y la temperatura, no puede ser aplicada a bajas temperaturas o en aceros con composiciones en carbono distintas a las de los aceros utilizados para obtener dicha expresión.

La aproximación teórica de Siller y McLellan [60-61] consideró tanto el comportamiento termodinámico como el cinético del carbono en la austenita en aleaciones Fe-C. Esta aproximación tiene en cuenta la influencia de la composición en la actividad del carbono en la austenita y la existencia de una interacción repulsiva entre los átomos de carbono vecinos más próximos, colocados en los lugares octaédricos de la red que representan las posiciones intersticiales de la red FCC de la austenita, lo cual reduce la probabilidad de ocupación de los sitios adyacentes. Bhadeshia [56] extendió esta aproximación teniendo en cuenta la influencia de los elementos sustitucionales en el movimiento entre lugares intersticiales de los átomos de carbono, a través del análisis de su actividad y de la energía de interacción de estos últimos con los átomos sustitucionales en la austenita. Asimismo propuso que el coeficiente de difusión del carbono podría expresarse por dos términos uno dependiente de la concentración, $\xi(\theta)$, y otro independiente, D' , definidos como:

$$D_C' \{ \bar{x}, T \} = D' \xi(\theta) \quad (1.24)$$

donde

$$D' = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{\lambda^2}{3\gamma_m} \right) \exp \left\{ -\frac{\Delta F}{k_B T} \right\} \quad (1.25)$$

y

$$\xi(\theta) = a_C' \left[1 + \frac{z_C(1+\theta)}{1 - \left(1 + \frac{\theta}{2}\right)\theta + \frac{z_C}{2} \left(1 + \frac{z_C}{2}\right) \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\omega_\gamma}{k_B T} \right\} \right) \theta^2} \right] + (1+\theta) \frac{da_C'}{d\theta} \quad (1.26)$$

donde k_B y h son las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente, λ es el espaciado entre los planos {002} de la austenita, γ_m es un coeficiente de actividad, ΔF es una energía libre de activación, a_C' es la actividad del carbono en la austenita, z_C es el número de coordinación para lugares intersticiales octaédricos (12), θ es la relación entre el número de átomos de carbono y de hierro y ω_γ representa la energía de interacción carbono-carbono en la austenita teniendo en cuenta la influencia de los elementos aleantes sustitucionales.

También determinó los valores de $\Delta F/k_B = 2123 \text{ K}$ y $\ln(\gamma_m / \lambda^2) = 31.84$ respectivamente. Investigaciones recientes [56, 62-63] aplicaron esta teoría a las aleaciones ternarias Fe-C-X, comprobando que, en efecto, el soluto sustitucional X tiene un efecto significativo sobre la difusividad del carbono.

1.1.3.2 Descripción matemática de la cinética de crecimiento de ferrita

Diversos autores [4, 7, 64] han confirmado que la ferrita crece siguiendo una ley parabólica respecto al tiempo, disminuyendo gradualmente su velocidad al ir aumentando éste. Dicho fenómeno es consecuencia de que, a medida que se forma ferrita, la cantidad de carbono acumulado en la austenita justo delante de la intercara de transformación aumenta, requiriéndose, por tanto, más tiempo para su difusión hacia el centro del grano austenítico. El proceso de difusión de átomos de carbono en el volumen de la austenita controla el crecimiento de la ferrita, y las partículas de dicha fase crecen tanto como lo permite la difusión.

En los próximos cálculos vamos a suponer que la movilidad de la intercara es alta, de forma que todos los átomos de todos los componentes del sistema pueden moverse libremente a través de la intercara α/γ , no disipándose, por tanto, energía libre en el proceso de reparto de soluto a través de la misma. Bajo estas condiciones, todos los componentes están en equilibrio local, así que sus concentraciones corresponden a las del diagrama de equilibrio.

Antes de empezar a realizar los cálculos debemos establecer dos hipótesis. La primera consiste en que, debido a la mayor solubilidad del carbono en la austenita, la región austenítica de alrededor de la partícula α recién formada está enriquecida en carbono. La segunda considera la difusión de carbono en la ferrita despreciable, en base a la extremadamente baja solubilidad de dicho elemento en esta fase. Además, suponemos que el coeficiente de difusión $D_C^{\gamma}\{x, T\}$ no varía con la concentración local de carbono en la austenita, x , y que el grano austenítico tiene una longitud 'infinita', de forma que para $z=\infty$ tenemos $x = \bar{x}$.

Aproximación del gradiente lineal de Zener :

Según se indica en la Figura 1.8, se considera una intercara α/γ plana moviéndose en la dirección z . Si una unidad de área de esta intercara avanza una distancia dz , la cantidad de carbono expulsado de la ferrita y acumulado en la austenita vendrá dado por $(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma})$. Para

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

mantener el equilibrio en la intercara, esta cantidad de carbono debe de ser igual al flujo de átomos de carbono que en un pequeño incremento de tiempo se difunden desde la intercara hacia dentro de la austenita y de forma normal a ella, es decir, al producto Jdt . Por lo tanto,

$$-\delta z(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}) = Jdt = -D \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z=z^*} \delta t \quad (1.27)$$

donde x es la concentración de carbono en la austenita, y el gradiente $\frac{\partial x}{\partial z}$ se calcula para una posición concreta de la intercara ($z=z^*$).

La velocidad de desplazamiento de la intercara, o lo que es lo mismo, la de crecimiento de ferrita está dada por

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D}{x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}} \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z=z^*} \quad (1.28)$$

El gradiente de concentración en la intercara puede ser aproximado usando la siguiente expresión lineal propuesta por Zener [65]:

$$\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z=z^*} = \frac{(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})}{L} \quad (1.29)$$

donde L es la distancia de difusión efectiva (Figura 1.8).

Por tanto, sustituyendo en la ecuación (1.28) obtenemos,

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D}{(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma})} \frac{(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})}{L} = \left(\frac{x^{\gamma\alpha} - \bar{x}}{x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}} \right) \frac{D}{L} \quad (1.30)$$

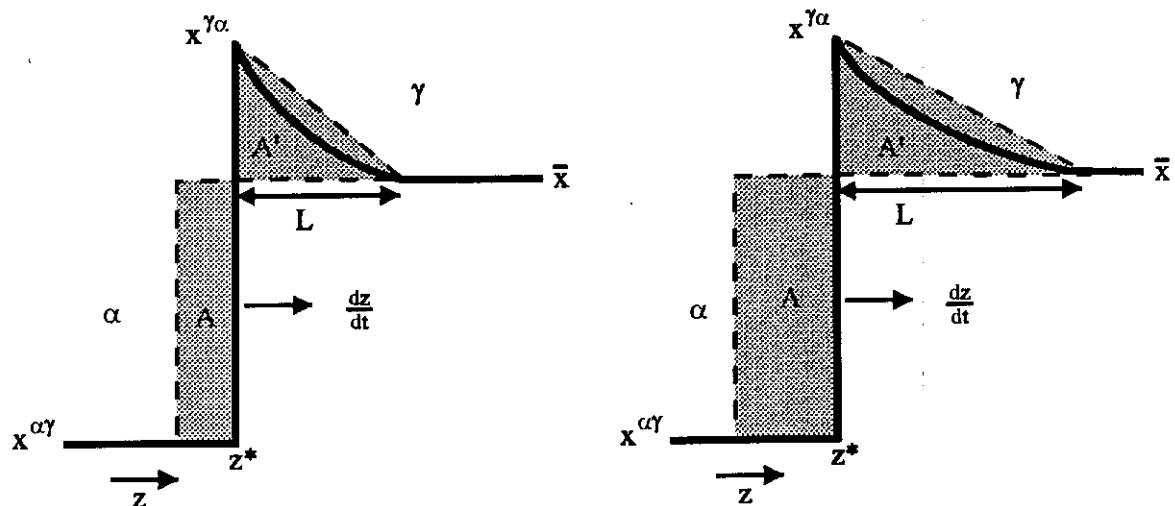


Figura 1.8: Perfil de difusión del carbono a través de una intercara α/γ moviéndose a la velocidad dz/dt en la dirección indicada. Las áreas sombreadas muestran el soluto repartido entre la ferrita y la austenita

Esta claro a partir de la Figura 1.8 que la región sombreada por debajo de \bar{x} (rectángulo A) representa la cantidad de carbono que ha sido expulsado de la ferrita, la cual coincide con la que se acumula en la austenita (triángulo A'). Suponiendo idéntico espesor en las superficies consideradas para ambas fases, y aplicando el balance de masas, se tiene que cumplir que el carbono expulsado por la ferrita y el carbono acumulado en la austenita sea el mismo. Esto nos lleva a igualar las dos áreas sombreadas de la Figura 1.8, es decir, $A=A'$, y si $A=z(\bar{x} - x^{\alpha\gamma})$ y $A' = 1/2 L (x^{\gamma\alpha} - \bar{x})$, podemos deducir el valor de L

$$L = \frac{2z(\bar{x} - x^{\alpha\gamma})}{(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})} \quad ; \quad (1.31)$$

Sustituyendo la ecuación (1.31) en la ecuación (1.30), e integrando, obtenemos la siguiente expresión:

$$z = \frac{(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})\sqrt{Dt}}{\sqrt{(\bar{x} - x^{\alpha\gamma})(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma})}} \quad (1.32)$$

la cual se puede abreviar de la forma,

$$z = \alpha_l t^{1/2} \quad (1.33)$$

y

$$\alpha_l = \frac{(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})\sqrt{D}}{\sqrt{(\bar{x} - x^{\alpha\gamma})(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma})}} \quad (1.34)$$

donde α_l es conocida como la *constante de crecimiento parabólico*. Teniendo en cuenta que la ferrita crece a la misma velocidad y simultáneamente en los dos granos que forman la frontera donde aparece el núcleo de ferrita, el símbolo z representa el semiespeor del alotriomorfo en su crecimiento, con lo cual el espesor *real* del alotriomorfo es $2z$.

Por tanto, la ecuación (1.33) representa una ley de crecimiento parabólico, donde el tamaño de ferrita varía con la raíz cuadrada del tiempo. Como la longitud del campo de difusión del carbono (es decir, la distancia de difusión efectiva) aumenta con el tiempo, y por ende disminuye el gradiente de carbono en la austenita, la velocidad de crecimiento debe disminuir con el tiempo (ecuación (1.30)) como ya ha sido comprobado experimentalmente [4,7,64].

Solución exacta:

En el desarrollo anterior se asume, como aproximación, la consideración del perfil de difusión de carbono en la austenita como lineal. Para encontrar una expresión más rigurosa del crecimiento de la ferrita alotriomórfica, se debe eliminar esta suposición y calcular la ley de crecimiento parabólico a partir de la ecuación de difusión del carbono en la austenita por aplicación de un balance de masas en la intercara α/γ , como se hizo anteriormente.

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

Suponiendo geometría plana y unidireccional, y tras aplicar la 2ª ley de Fick, la ecuación de difusión de carbono en la austenita a lo largo del eje z es:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (1.35)$$

A partir de (1.28), podemos expresar la condición de equilibrio en la intercara α/γ para la posición $z=z^*$ como:

$$D \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{z=z^*} = (x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}) \frac{\partial z}{\partial t} \Big|_{z=z^*} \quad (1.36)$$

Manteniendo la hipótesis de tamaño de grano austenítico infinito, por la cual en el centro del grano austenítico ($z=\infty$), la concentración de carbono es la nominal ($x=\bar{x}$), a partir de la ecuación (1.33) ($\alpha_1=z/t^{1/2}$) se obtiene que:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial z} = \frac{1}{t^{1/2}} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} = -\frac{z}{2t^{3/2}} = -\frac{\alpha_1}{2t}$$

de donde, la ecuación de difusión (1.35) quedaría:

$$-\frac{\alpha_1}{2} \frac{\partial x}{\partial \alpha_1} = D \frac{\partial^2 x}{\partial \alpha_1^2} \quad (1.37)$$

y la (1.36) que expresa la condición de equilibrio pasaría a:

$$D \cdot \frac{\partial x}{\partial \alpha_1} \Big|_{\alpha_1=\alpha_1^*} = -\frac{(x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}) \alpha_1}{2} \Big|_{\alpha_1=\alpha_1^*} \quad (1.38)$$

La ecuación (1.37) se puede integrar, obteniéndose el resultado

$$\frac{\partial x}{\partial \alpha_1} = A \exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\} \quad (1.39)$$

donde A es una constante de integración. Sin embargo no es posible obtener una solución exacta al integrar (1.39), por lo cual, x debe de ser de la forma:

$$x = \int A \exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\} d\alpha_1 \quad (1.40)$$

La constante A y los límites de integración pueden ser determinados a través de las condiciones de contorno. Si recordamos que en el centro del grano austenítico ($z=\infty$, es decir, $\alpha_1=\infty$) la concentración en carbono es la nominal del acero ($x=\bar{x}$), y que en la intercara ($\alpha_1=\alpha_1^*$), en el lado de la austenita tendremos $x=x^{\gamma\alpha}$, podríamos considerar las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \alpha_1^* & \Rightarrow x = x^{\gamma\alpha} \\ \alpha_1 = \infty & \Rightarrow x = \bar{x} \end{aligned}$$

Aplicando estas condiciones obtendríamos un valor para la constante A, quedando la ecuación (1.40) de la forma:

$$x = (\bar{x} - x^{\gamma\alpha}) \frac{\int_{\alpha_1^*}^{\alpha_1} \exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\} d\alpha_1}{\int_{\alpha_1^*}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\} d\alpha_1} \quad (1.41)$$

Si derivamos en la ecuación (1.41) con respecto α_1 , y la combinamos con la (1.38) conseguimos:

$$(x^{\alpha\gamma} - x^{\gamma\alpha}) \frac{\alpha_1^*}{2D} = (\bar{x} - x^{\gamma\alpha}) \frac{\exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\}}{\int_{\alpha_1^*}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\alpha_1^2}{4 \cdot D} \right\} d\alpha_1} \quad (1.42)$$

Sabiendo que la función error y su complementaria se definen como:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-u^2} du \\ \operatorname{erfc}(x) &= 1 - \operatorname{erf}(x) \end{aligned}$$

y que $\operatorname{erf}(\infty)=1$, la ecuación (1.42) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Omega = \left(\frac{\pi \alpha_1^{*2}}{4D} \right)^{1/2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\alpha_1^*}{2D^{1/2}} \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha_1^{*2}}{4 \cdot D} \right\} \quad (1.43)$$

donde la cantidad Ω , a la cual llamaremos de aquí en adelante *sobresaturación*, tiene el valor de:

$$\Omega = \left(\frac{x^{\gamma\alpha} - \bar{x}}{x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma}} \right)$$

La ecuación (1.43) se puede resolver por medio de métodos numéricos y con la ayuda de un ordenador. La solución, para el acero que nos ocupa, se presenta en la Figura 1.9. Hay que puntualizar que, aunque para el valor de $\Omega=1$ la cantidad α_1/\sqrt{D} tiende a infinito, desde un punto de vista físico esta indeterminación matemática no tiene mayor importancia, pues estos valores de sobresaturación se alcanzan para temperaturas sumamente bajas donde la descomposición difusional de la austenita es imposible. En este rango de temperaturas la austenita se transforma de forma adifusional.

Hasta ahora, se ha calculado la constante de crecimiento parabólico para el caso de ferrita creciendo de forma plana y unidireccional (ferrita alotríomórfica). Para el caso de ferrita creciendo isotrópicamente de forma tridimensional (ferrita idiomórfica), Christian [6] determinó una constante de crecimiento parabólico de la forma:

$$\alpha_3 = \left[\frac{2D_c^{\gamma} (\bar{x} - x^{\gamma\alpha})}{x^{\alpha\gamma} - \bar{x}} \right]^{1/2} \quad (1.44)$$

Para aceros multicomponentes, el cálculo de la velocidad de crecimiento está complicado por la difusión tanto de elementos intersticiales como sustitucionales. Si consideramos que la velocidad de crecimiento de la ferrita está controlada tanto por la difusión del carbono como por la de los elementos aleantes sustitucionales, es decir, considerar un crecimiento del modo NPLE o PLE⁴, nos encontramos que, como la velocidad de difusión del carbono es unos órdenes de magnitud superior a la de los elementos aleantes sustitucionales, es complicado elegir una línea de solubilidad adecuada en el diagrama de equilibrio tanto para el carbono como para los elementos aleantes sustitucionales en el cálculo de la concentración en la intercara [66]. Alternativamente, podemos considerar el paraequilibrio⁵. Bajo este modo de crecimiento no se produce un reparto de los elementos aleantes sustitucionales; éstos son, hipotéticamente, combinados con los átomos de Fe en un 'super elemento'. El crecimiento puede entonces ser tratado como un sistema binario Fe-C [67], pero con una composición en la intercara que difiere del diagrama de equilibrio Fe-C debido al efecto de los elementos aleantes sustitucionales sobre la termodinámica de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ [68].

El modo de equilibrio que opera durante el crecimiento de ferrita dependerá de la composición del acero y la temperatura de transformación. Reynolds *et al.* [71] encontraron que los primeros indicios de crecimiento de ferrita son bajo condiciones de

⁴ Existen diversos modos de crecimiento de acuerdo con el grado de sobresaturación de soluto de la fase matriz. El primero a considerar es el PLE (partitioning local equilibrium) [69] que aparece para pequeñas sobresaturaciones de la fase matriz, cuando la práctica totalidad de la austenita tiene una concentración en carbono cercana a la línea de solubilidad. La actividad del carbono es prácticamente constante y por lo tanto la fuerza motriz para la difusión de carbono es cercana a cero. A la vez, existe un proceso de difusión de largo alcance de los elementos aleantes sustitucionales por delante de la intercara. Para supersaturaciones grandes, el fenómeno que ocurre es el NPLE (negligible partitioning local equilibrium) [69]. La composición de elementos sustitucionales en la ferrita y en la austenita es prácticamente la misma, así que sólo tiene lugar un pequeño reparto de los mismos.

⁵ El paraequilibrio, un término usado por Hultren [70], describe un modo de equilibrio donde la baja difusividad de los elementos sustitucionales impide el reparto de los mismos a través de la intercara, sin embargo el carbono al tener una difusividad más alta, se repartirá entre ambas fases, permitiendo así que el potencial químico llegue a ser idéntico en ambas fases. Este es un modo de transformación metaestable, donde el crecimiento de la misma está controlado exclusivamente por la difusión de carbono.

paraequilibrio. Aaronson *et al.* [72-74] compararon los datos experimentales del crecimiento de los alotriomorfos, con los datos obtenidos considerando un modo de crecimiento de equilibrio y paraequilibrio, encontrando que la consideración del paraequilibrio produce mejores resultados. Coates [69] investigó el efecto de los diferentes elementos aleantes sobre la posición de la línea de solubilidad $\gamma/\gamma+\alpha$ bajo NPLE. Encontró que la anchura de la región donde se produce la repartición de los mismos, es decir donde se pasa de un modo de equilibrio NPLE o PLE al paraequilibrio, depende de los elementos aleantes, concluyendo que el Mn y el Ni son los elementos que más anchura de banda producen. La misma conclusión alcanzó Enomoto [75] en una revisión más reciente de los datos publicados en la literatura sobre reparto de elementos aleantes en nueve sistemas Fe-C-X.

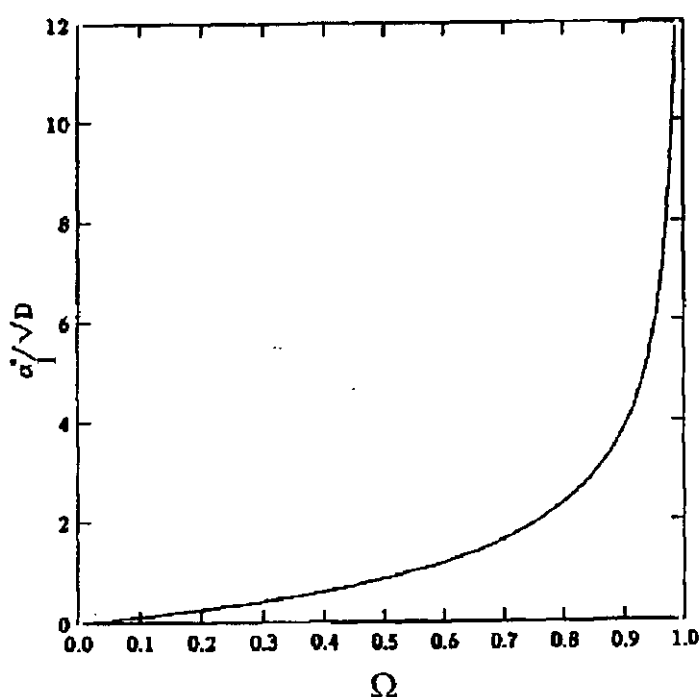


Figura 1.9: Solución numérica de la ecuación (1.43), resuelta por un método iterativo.

1.1.4 Campos de difusión del carbono. Pinzamiento del crecimiento

El crecimiento de los alotriomorfos, o granos ferríticos en sus primeros estadios de crecimiento, se puede ver impedido por dos efectos de pinzamiento. El primero, un

pinzamiento físico entre los alotriomorfos vecinos que dificultan su movimiento retrasando el crecimiento. El segundo, consiste en el solapamiento de los distintos frentes de difusión de carbono procedentes de alotriomorfos que crecen desde lugares opuestos dentro del grano austenítico. Este pinzamiento de frentes de difusión provoca que la actividad de carbono disminuya en los alrededores de la intercara del alotriomorfo creciente, disminuyendo así su velocidad de crecimiento ya que disminuye el gradiente en carbono que existe en la austenita entre la zona de alrededor del alotriomorfo y el centro del grano austenítico. El primer caso descrito se conoce como *hard-impingement*, mientras que el segundo es el *soft-impingement*.

En los tratamientos cinéticos presentados anteriormente, se supuso que la austenita tenía una longitud semi-infinita para las zonas más allá de la intercara α/γ , así que la composición de la austenita a una distancia lo suficientemente lejos de la intercara no cambia con respecto al tiempo, o con el tamaño del alotriomorfo. Las condiciones de frontera, para un crecimiento controlado por la difusión, permanecen invariantes, por lo que la composición de la ferrita también permanece constante durante la transformación, no produciéndose difusión dentro de la ferrita (así que $x^{\alpha\gamma}$ permanece constante con el tiempo).

La suposición de condiciones de frontera constante no es válida para sistemas reales donde la γ tiene una longitud finita, por lo que los campos de difusión de las partículas que crecen desde diferentes puntos deben, eventualmente, interferir. Incluso si sólo crece un único alotriomorfo, su campo de difusión colisionará con la superficie finita de la muestra. Esta interferencia (*soft-impingement*), llevará a que las condiciones de contorno para la intercara cambien con el tiempo. De esta forma, la línea de solubilidad apropiada para el crecimiento bajo equilibrio local, debe de considerarse también función del tiempo. Este fenómeno también implica que la composición de la α cerca de la intercara cambie con el tiempo, por lo que aparecerán una serie de gradientes de composición dentro de la ferrita que provocarán que se produzca difusión dentro de ella. Esto hace que, en las ecuaciones de crecimiento controlado por la difusión, haya que considerar otro flujo de masa debido a la difusión en la ferrita [76-77].

Con idea de establecer una descripción matemática del fenómeno de soft-impingement, podríamos empezar por establecer una similitud con los trabajos realizados por Goldstein y Randich [78], los cuales han usado métodos numéricos para estudiar el cambio de la línea de solubilidad durante la transformación isotérmica en función del tamaño del precipitado en aleaciones Fe-Ni-P. En esta aleación, $D_{11} \cong 100 D_{22}$, es decir, que el coeficiente de difusión del fósforo es cien veces superior al del níquel. Sus resultados indican que la mayor parte del crecimiento del precipitado ocurre durante los estados iniciales de la transformación, anterior a que se produzca un soft-impingement significativo del campo de difusión del elemento que se difunde más rápido, el fósforo. Durante este periodo, la composición de la intercara permanece constante, alterándose significativamente al principio del pinzamiento del fósforo. Adicionalmente, el crecimiento del precipitado, que es parabólico con respecto al tiempo en ausencia de pinzamiento, decrece considerablemente cuando se produce el pinzamiento del fósforo sin seguir, además, una ley parabólica. Durante el periodo de tiempo en que tiene lugar el pinzamiento las fases tienden a homogeneizarse mas que a continuar su crecimiento. Cuando la línea de solubilidad que marca la composición de la intercara, realmente alcanza la composición promedio de la matriz, el crecimiento cesa. Goldstein y Randich puntualizaron que en un sistema real, donde las distancias para un pinzamiento de frentes de difusión pueden variar, no debería de sorprendernos encontrar precipitados que tengan diferente composición en la misma aleación para el mismo tiempo de crecimiento; esto implica una falta de equilibrio, pero alcanzar el equilibrio en este sentido puede significar demasiado tiempo en la práctica.

El trabajo desarrollado por Goldstein y Randich sentó las bases para un estudio del soft-impingement en un sistema Fe-C, sin embargo, su tratamiento numérico es demasiado largo y requiere mucho tiempo de cálculo. Guilmour *et al.* [79] han presentado un tratamiento analítico para calcular de forma aproximada el problema del soft-impingement en aleaciones Fe-X-C. Estos autores consideraron el movimiento de una intercara α / γ plana en una dirección normal al plano de la intercara. La austenita tiene una longitud finita en esa dirección de movimiento, y el crecimiento unidimensional de ferrita se supone que comienza bajo un mecanismo de crecimiento NPLE. Cualquier campo de difusión en la austenita debería de ser modulado por una función error [80-81], sin embargo el campo

de difusión puede ser aproximado suponiendo que el perfil de concentración varía linealmente con la distancia de difusión. El perfil de concentración es aproximadamente una línea recta, cuyo punto final acaba a una determinada distancia por delante de la intercara, con lo cual, el gradiente de concentración en la austenita se supone que es uniforme. Esta suposición es, básicamente, la que se citó anteriormente como la aproximación del gradiente lineal de Zener [65] (ecuación (1.17)) e implica que el campo de difusión de un determinado elemento se extiende una distancia finita dentro de la austenita, en lugar de una distancia infinita que implicaría una función error.

Guilmour *et al.* [79] consideraron que para el crecimiento de ferrita se deben considerar tres regímenes temporales. En los primeros estadios de crecimiento, el tamaño de grano austenítico se considera infinito con respecto a la longitud de difusión, así que el crecimiento es parabólico. El estadio intermedio considera el pinzamiento de los frentes de difusión desde lados opuestos del grano. Este estadio acaba cuando la actividad del carbono se aproxima a un valor prácticamente uniforme entre la ferrita y la austenita. El estado final considera una aproximación extremadamente lenta del elemento aleante sustitucional hacia una actividad también uniforme.

Estos regímenes temporales deben de ser subdivididos en regiones de alta y baja sobresaturación. En las regiones de baja sobresaturación, la segregación del elemento aleante sustitucional debe de ocurrir todo el tiempo, mientras que para el caso de altas sobresaturaciones la segregación del mismo sólo ocurre para tiempos de mantenimiento isotérmico muy largos. En ambos regímenes, se considera el equilibrio local.

1.1.5 Papel de las inclusiones en la nucleación de ferrita idiomórfica

Como se dijo anteriormente, en este trabajo se ha demostrado que la ferrita idiomórfica se forma a temperaturas ligeramente inferiores a las de la ferrita alotriomórfica. La diferencia entre la temperatura isotérmica de aparición de la ferrita alotriomórfica y la idiomórfica corresponde, básicamente, a la diferencia de lugares de nucleación para ambas fases. En general, las transformaciones en estado sólido en metales y aleaciones ocurren de forma

heterogénea en lugares como las esquinas de los granos austeníticos, los límites de grano en general, las inclusiones, las dislocaciones y las agrupaciones de vacantes. El potencial que tiene un lugar determinado para que se produzca en él la nucleación depende de la barrera de energía que hay que salvar (ΔG_{het}^*), la cual es función de las condiciones de la intercara núcleo – matriz.

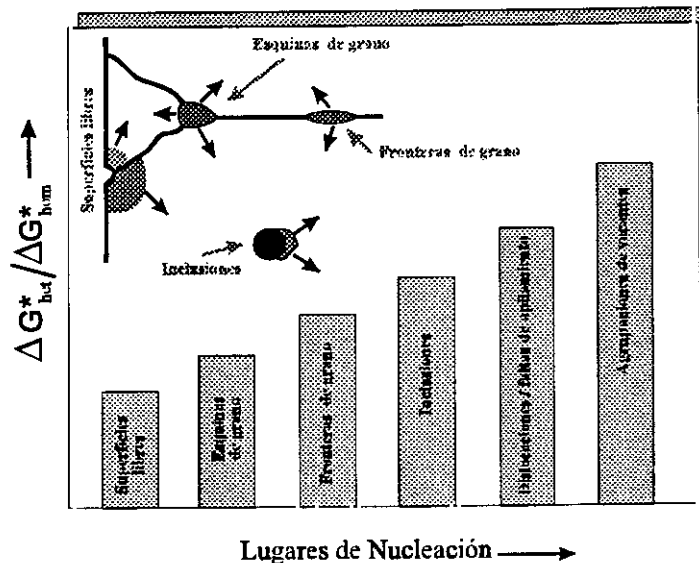


Figura 1.10: Representación esquemática que muestra los lugares más favorables para la nucleación en metales y aleaciones.

En la Figura 1.10 se puede observar que la nucleación en inclusiones o dislocaciones en general es siempre más favorable que la nucleación homogénea ($\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$), pero menos favorable que la nucleación en el límite de grano austenítico o en las superficies libres. Como resultado, el comportamiento de la transformación en ferrita idiomórfica está fuertemente influenciado por el tipo y densidad de partículas de segunda fase presentes dentro de la fase matriz, así como del tamaño de las mismas. Para que se produzca nucleación de ferrita idiomórfica en una inclusión, ésta tiene que ser de un tamaño tal que presente una superficie lo suficientemente plana para su nucleación [82-86].

El estudio de las inclusiones ha sido durante mucho tiempo objeto de investigaciones en el área de la producción del acero debido a que, en general, la presencia de inclusiones estaba

considerada como un hecho no deseable, pues disminuía las propiedades mecánicas finales del producto terminado. Sin embargo, en la última década, se ha confirmado el papel que las inclusiones pueden jugar pinzando la migración de la intercara γ/γ en su movimiento, evitando así el crecimiento desmesurado del grano austenítico del acero, que provocaría una disminución de la resistencia mecánica del material. Además, las inclusiones sirven como lugares para la nucleación intragranular de ferrita con morfología acicular que mejora la tenacidad sin pérdida de resistencia mecánica [31]. Esta posibilidad ha incrementado el interés en el papel que pueden desarrollar las inclusiones en la mejora de las propiedades mecánicas del acero. Sin embargo, las inclusiones también son responsables de la nucleación de poros dentro del material, disminuyendo las propiedades mecánicas [87-88].

1.1.5.1 Influencia del proceso de solidificación del acero en la formación de ferrita idiomórfica

A presión ambiente, las tres formas alotrópicas más importantes del hierro son la ferrita, que cuando se encuentra a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión recibe el nombre de δ -ferrita; la α -ferrita que la encontramos a bajas temperaturas y la austenita (γ) que es la forma estable en el rango de temperaturas intermedio entre δ y α . Para un rango de composición en carbono determinado ($<0,5\%$), la solidificación empieza con el crecimiento epitaxial de δ desde la frontera de fusión de la fase matriz [89-90]. El alto gradiente térmico que se produce en el proceso de solidificación, asegura que éste proceda de forma celular [91], de manera que los granos finales de δ -ferrita tienen una morfología columnar anisotrópica.

Tras un posterior enfriamiento, la austenita se forma de tal manera que la estructura de grano final permanece muy similar a la morfología de δ -ferrita. Sin embargo, si el nivel de carbono, el grado de aleación o la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente elevado, entonces la austenita es el primer sólido que se forma y los granos columnares de austenita crecen hacia el centro del líquido fundido. Esto es debido a las pequeñas diferencias en la energía libre de nucleación de ambas fases (austenita y δ -ferrita) [92].

Existen evidencias de que la intercara líquido – sólido en su movimiento puede empujar algunas partículas en su dirección de avance, mientras que otras son atrapadas pasivamente. Para una solidificación celular, las partículas empujadas se localizan en el límite interdendrítico, donde son englobadas por el sólido, ocasionando una distribución no homogénea de inclusiones con las partículas decorando los límites interdendríticos [93-97].

En el caso de una solidificación en δ -ferrita, los lugares preferenciales de localización de las inclusiones son los límites de los granos columnares de ferrita. Debido a que los límites de grano austeníticos no coinciden con los de δ -ferrita, al formarse la austenita las inclusiones se localizarán en el centro del grano austenítico [86], como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.11(a).

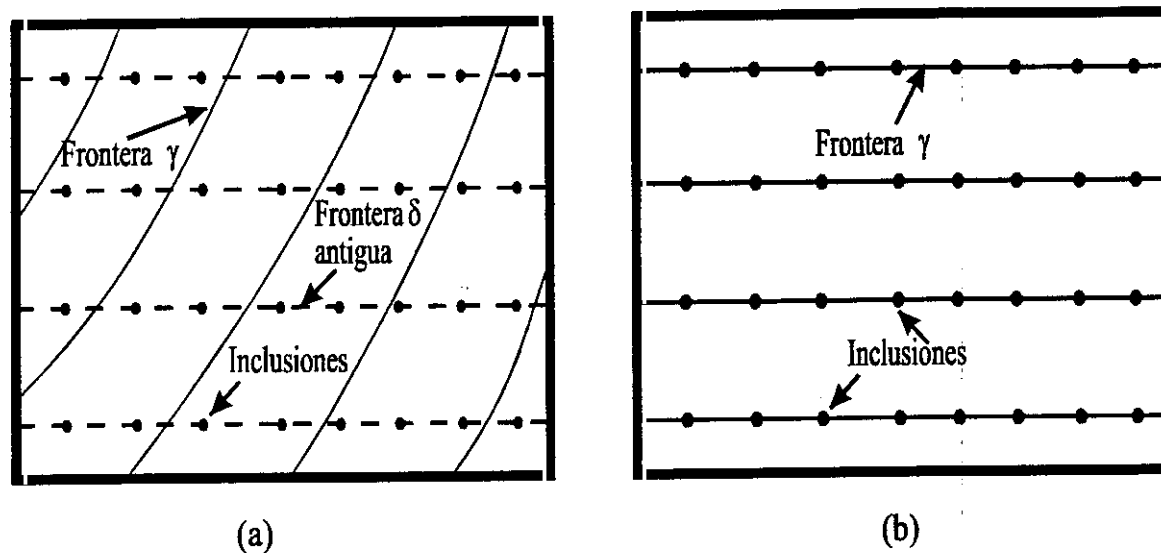


Figura 1.11: Representación esquemática de la localización de las inclusiones cuando se produce una solidificación en (a) δ -ferrita y a continuación en austenita y, (b) directamente en austenita (según Sugden y Bhadeshia [86]).

Por otro lado, si la solidificación ocurre con formación de austenita como primera fase, entonces habría una distribución no uniforme de inclusiones relativamente grande en el límite de grano austenítico (Figura 1.11(b)). En tal circunstancia, no solo la cantidad de ferrita idiomórfica obtenida en la microestructura final disminuiría, sino que habría una

concentración de inclusiones en el límite de grano austenítico, con lo cual la posterior transformación en ferrita alotrópica se vería alterada profundamente en sus procesos de nucleación y crecimiento.

Por tanto, la distribución de inclusiones y, de una forma indirecta, los procesos de transformación de fase que tendrán lugar al ir disminuyendo la temperatura en el acero, estarán condicionados por la solidificación

1.1.5.2 Naturaleza de las inclusiones

En la literatura, la composición química de las inclusiones se considera muy importante en la formación de idiomorfos de ferrita. Muchos autores [98-101] han propuesto que, para que nucleee ferrita en una inclusión, ésta tiene que tener TiO , ya que este óxido tiene un parámetro de red con un bajo índice de desacoplamiento respecto a la ferrita. Mills *et al.* [98] y Thweli [99-100] identificaron una fase FCC rica en Ti con un parámetro de red de 0,44 nm [101] y 0,42 nm [98-100] como la responsable de la nucleación de ferrita. Aunque ellos no pudieran identificar exactamente el compuesto, Mills *et al.* [98] sugirieron la posibilidad de que se tratase de TiO , hecho que fue confirmado experimentalmente por Mori *et al.* [102] por medio de difracción de rayos-X.

Thweli [99-100] y Farrar [103] encontraron que los silicatos de manganeso podrían ser inclusiones efectivas para la nucleación de ferrita, sin embargo, Evans [104] rebatió esta hipótesis al mostrar que cuando son dominantes las inclusiones MnO-SiO_2 y no está presente la fase TiO , la fracción de ferrita nucleada es mucho más baja que la que se obtiene al añadir un poco más de Ti. Thweli también sugirió en este sentido que las inclusiones MnO-SiO_2 presentan una barrera de energía bastante alta para la nucleación de ferrita [105].

De forma análoga a las fases ricas en Ti, el Al_2O_3 también ha recibido mucha atención. Algunos investigadores han sugerido que el Al_2O_3 podría ser efectivo para la nucleación de ferrita en combinación con otras fases. Mills *et al.* [98] y Thweli [99-100] sugirieron que la galaxita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$) es un buen nucleante para la ferrita a causa de su bajo índice de

desorientación (menos del 2%) con respecto a la ferrita. Estos autores encontraron que la galaxita estaba compuesta de 59% de Al_2O_3 y un 41% de MnO , con un parámetro de red de 0,83 nm. Cochrane *et al.* [106] encontraron que una microestructura de ferrita intragranular estaba asociada a inclusiones ricas en Al_2O_3 , resultado que fue confirmado por otros investigadores [107-108]. Devilleres *et al.* [109-110] concluyeron que la composición de la inclusión que más favorecía la nucleación intragranular de ferrita debería ser $2\text{MnO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$, sin embargo este resultado se basa en hipótesis de campos de deformaciones térmicas y no corresponde a una evidencia experimental. En un caso extremo, Ohkita *et al.* [111] presentaron unos resultados donde, para aceros con bajo contenido en oxígeno, la formación de ferrita intragranular se retrasaba cuando la inclusión era esencialmente 100% Al_2O_3 , produciéndose un aumento de la precipitación intergranular de ferrita cuando las inclusiones consistían en Al_2O_3 , MnO , SiO_2 y TiO . Otros investigadores [107,112], por otro lado, observaron que el nivel de ferrita intragranular aumentaba con el incremento del porcentaje de inclusiones ricas en aluminio, resultado que fue apoyado por Dowling *et al.* [101] al proponer que el Al_2O_3 podría ser una de las fases nucleantes de ferrita más efectivas por al alto valor de energía superficial que posee.

El efecto de los sulfuros, especialmente el del MnS , ha sido objeto de un intenso debate en la literatura. Yamamoto *et al.* [113] han sugerido que sólo las partículas de MnS que lleven adheridas unas finas capas de Ti_2O_3 , pueden ser beneficiosas para la nucleación de ferrita intragranular, aunque no se ha presentado ninguna evidencia microestructural sobre ello. Court y Pollard [114] y Madariaga y Gutiérrez [32] también presentaron trabajos donde se proponen secuencias de nucleación de ferrita sobre la superficie de inclusiones que poseen una capa superficial de $(\text{Mn,Cu})\text{S}$. Sin embargo, por dos razones, muchos otros investigadores [98,109-110,115] consideran que, tanto en forma de inclusiones como en forma de capa superficial, el MnS inhibe la formación de ferrita intragranular. La primera de ellas se basa en la igualdad de los coeficientes de expansión térmicos entre el MnS y la austenita, lo cual no generaría la suficiente energía de deformación como para que se produjesen los procesos de nucleación [109-110]. La segunda se argumenta en el desacoplamiento entre los parámetros de red de la ferrita y del MnS [98,115], y por tanto no se puede producir un proceso de acoplamiento de baja energía entre ambas redes. Sin embargo, las evidencias microestructurales obtenidas por Zhang y Farrar [116], y las que

se mostrarán en el presente trabajo, claramente indican que el MnS es, de hecho, un nucleante muy activo de la ferrita intragranular. Estos resultados sugieren que la naturaleza cristalográfica de las inclusiones, y los campos de tensión-deformación que las rodean, los cuales provocan las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de las inclusiones y de la ferrita, no son factores que determinen la formación de ferrita intragranular.

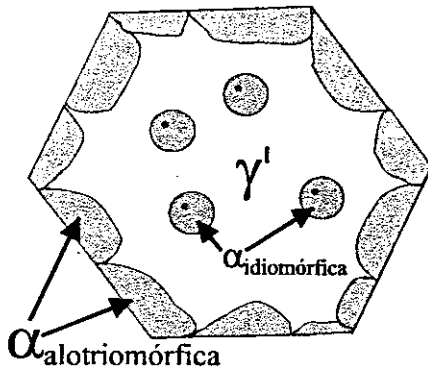
1.1.6 Papel del tamaño de grano austenítico en la formación de ferrita idiomórfica

Los datos experimentales indican que la ferrita idiomórfica y la alotriomórfica son esencialmente idénticas. Las diferencias morfológicas entre la ferrita idiomórfica y la ferrita alotriomórfica provienen de la forma en que la primera nuclea. Al hacerlo intragranularmente en inclusiones dentro de un grano austenítico grande, la morfología es más equiaxial, mientras que la segunda lo hace en el límite de grano austenítico, quedando su morfología más supeditada a la forma del grano austenítico. En aceros que estén relativamente libres de inclusiones no metálicas, la ferrita nucleará inicialmente sólo en las superficies de grano γ/γ y continuará creciendo, por la repetida formación de alotriomorfos, hasta formar la capa característica que tapiza la superficie del grano austenítico.

Para obtener ferrita idiomórfica, el tamaño de grano austenítico ha de ser lo suficientemente grande como para que la nucleación intragranular sea comparable a la nucleación en el límite de grano, de forma que la ferrita formada lo sea en las inclusiones no metálicas que se encuentran distribuidas homogéneamente dentro del grano austenítico (Figura 1.12). Si el tamaño de grano es suficientemente pequeño, la nucleación en el límite de grano es más favorable que en las inclusiones, ya que el límite de grano ofrece más superficie para la nucleación que las inclusiones presentes, con lo que se forman alotriomorfos que al crecer hacia el interior del grano forman la microestructura típica de ferrita equiaxial. Pero incluso en el caso de un tamaño de grano austenítico grande, la primera fase en nuclear es la ferrita alotriomórfica, debido a que la energía interfacial ferrita - inclusión es más grande que la necesaria para la nucleación en el límite de grano.

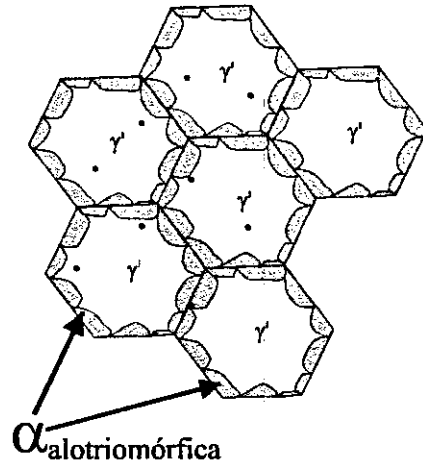
Adicionalmente, las inclusiones más grandes son más efectivas para la nucleación de ferrita pues se reduce la curvatura de las intercaras ferrita – núcleo, presentando menor energía interfacial.

Tamaño de Grano Grande



(a)

Tamaño de Grano Pequeño



(b)

Figura 1.12: Ilustración esquemática del efecto del tamaño de grano para determinar el tipo de ferrita preponderante en la microestructura. Un tamaño de grano (a) grande favorece nucleación intragranular de ferrita idiomórfica y, (b) uno pequeño la de ferrita alotriomórfica.

La razón por la que la ferrita idiomórfica no se suele obtener en aceros es porque, debido a determinados usos comerciales en los que se requieren unas determinadas propiedades mecánicas, éstos están libres de inclusiones. Además la mayoría de tratamientos térmicos comerciales que se realizan están enfocados a conseguir un tamaño de grano pequeño, ya que un acero con un grano fino presenta, por lo general, mejores propiedades mecánicas que uno con grano grueso.

1.2 Principios Generales de la Transformación de Austenita en Perlita

La perlita es un producto laminar de descomposición eutectoide, el cual se puede formar en aceros durante la transformación de la austenita bajo condiciones de enfriamiento continuo o de descomposición isotérmica [117-118]. Un nódulo de perlita está compuesto de múltiples colonias; cada colonia tiene láminas paralelas de ferrita y cementita, orientadas de forma diferente con respecto a las láminas de la colonia adyacente. La Figura 1.13 muestra la estructura laminar de la perlita formada por descomposición isotérmica de la austenita en un acero microaleado de contenido medio en carbono. La amplia gama de espaciados interlaminares que aparecen en la Figura 1.13 es causa de la intersección de las colonias de perlita a diferentes ángulos con el plano de pulido.

La formación de perlita tiene lugar por debajo de la temperatura eutectoide ($T_E = 996$ K en aceros Fe-C) donde encontramos una zona del diagrama de equilibrio en la cual la austenita se encuentra en equilibrio simultáneamente con la ferrita y la cementita (Extrapolación de Hultren [119-120]). La austenita transforma por un mecanismo de origen difusional, en el cual el carbono y los elementos aleantes sustitucionales se redistribuyen entre la ferrita y la cementita. Los nódulos de perlita pueden nuclear en las fronteras de grano austeníticos, en los granos ferríticos o en las partículas de cementita, dependiendo de la composición del acero. En aceros de contenido bajo y medio en carbono, la nucleación de ferrita alotriomórfica predomina en las fronteras del grano austenítico, ya que la ferrita alotriomórfica es la primera fase en desarrollarse, relegando a la perlita a nuclear en las fronteras α/γ previamente establecidas. Sin embargo, en los aceros eutectoides, la perlita nuclea directamente en las fronteras de grano austenítico.

El valor de la temperatura eutectoide es función de los elementos aleantes que tenga el acero, pues elementos estabilizadores de la ferrita como el Cr, Mo o Si la elevan, mientras que elementos estabilizadores de la austenita como el Mn o el Ni la reducen. A diferencia de la ferrita, la perlita nunca se forma bajo mecanismos de paraequilibrio, así que se debe considerar equilibrio local [121-123]. Esto sugiere que si predomina el modo de equilibrio PLE, entonces el reparto de los elementos aleantes con la cementita, y la difusividad de

ellos en la austenita, serán los factores que controlen la velocidad de crecimiento de la perlita. Por otra parte, los elementos estabilizadores de la austenita, con baja solubilidad en la cementita, siguen un mecanismo de crecimiento controlado por el NPLE, siendo la difusión de carbono quien controle el crecimiento [124].

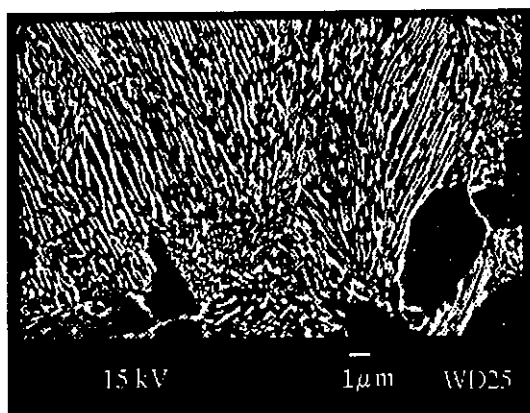


Figura 1.13: Micrografía electrónica de barrido de una muestra ensayada isotérmicamente a la temperatura de 913 K durante una hora.

Un parámetro importante de la perlita es el espaciado interlaminar, S , ya que tiene un efecto directo sobre la resistencia del acero. Un espaciado interlaminar fino lleva a mejores resultados de límite elástico y UTS [125]. El espaciado interlaminar es inversamente proporcional al grado de sub-enfriamiento desde la temperatura T_E ; para grandes sub-enfriamientos se produce una perlita fina. El espaciado interlaminar está relacionado con el balance de energía libre para la transformación, el incremento de la energía superficial debida a la creación de nuevas intercaras ferrita-cementita y, quizás, al movimiento de la intercara.

1.2.1 Mecanismos de la reacción perlítica

De acuerdo con Hillert [122], los lugares de nucleación de la perlita pueden encontrarse tanto en la ferrita (aceros hipoeutectoides) o cementita (aceros hipereutectoides), como en el límite de grano austenítico (aceros eutectoides). En todos los casos, la nucleación tiene

como objetivo el reducir la energía interfacial y la energía de deformación elástica que posee almacenada la austenita.

En aceros hipoeutectoides de un contenido medio en carbono, como es el caso del acero de estudio en esta tesis, la formación de ferrita alotriomórfica e idiomórfica se ve interrumpida cuando la austenita alcanza el enriquecimiento en carbono suficiente como para que nucleee la perlita. La Figura 1.14 ilustra una microestructura de aceros de este tipo en donde se observa la ferrita alotriomórfica nucleada en las juntas de los granos austeníticos, la ferrita idiomórfica nucleada intragranularmente en las inclusiones de mayor tamaño y la perlita nucleada en la intercara austenita – ferrita, ocupando todo el resto del grano austenítico.

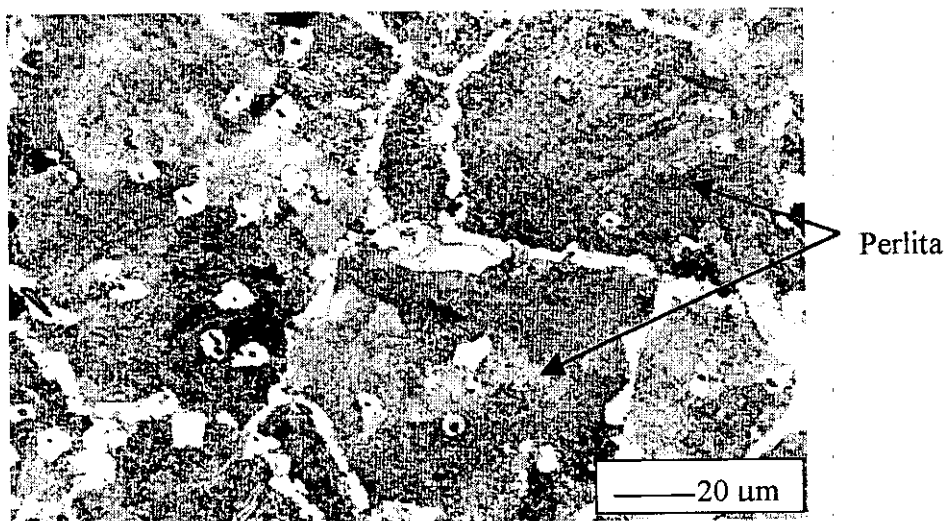


Figura 1.14: Micrografía óptica donde se muestra el estadio final de la descomposición isotérmica de la austenita en el acero microaleado de contenido medio en carbono estudiado en este trabajo.

El mecanismo de reacción propuesto para la reacción perlitica durante una descomposición isotérmica es como sigue. En la intercara α/γ , el contenido en carbono de la austenita aumenta a medida que aumenta la fracción de ferrita alotriomórfica o idiomórfica, de forma que la austenita, entonces, empieza a estar altamente sobresaturada en carbono, promoviéndose la formación de núcleos de cementita en la intercara α/γ , que inducirán la subsiguiente formación de otro núcleo de ferrita al empobrecerse la austenita, y así,

sucesivamente, la formación de perlita por un mecanismo cooperativo de crecimiento [126-128].

Por tanto para el caso de un acero medio en carbono, la reacción perlítica consiste en una nucleación cooperativa [126] de la ferrita y la cementita, que ocurre de forma continua. De esta forma, la expulsión de carbono desde el embrión de ferrita en la austenita crea un enriquecimiento suficiente como para facilitar la nucleación de cementita, y viceversa (Figura 1.15). El crecimiento de los embriones induce la formación de la estructura de láminas alternas de ferrita y cementita, conocida como perlita.

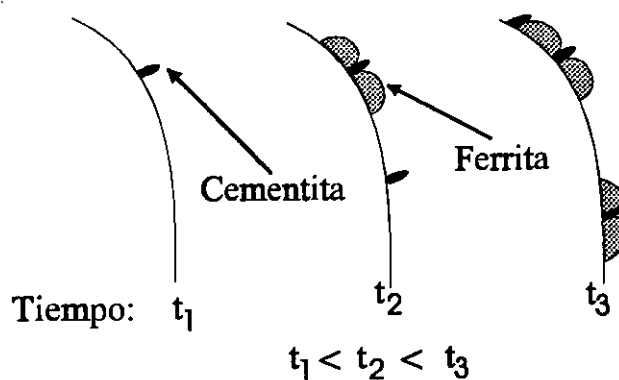


Figura 1.15: Diagrama esquemático que muestra el proceso de nucleación cooperativa de ferrita y cementita en un acero hipoeutectoide.

La nucleación cooperativa tiene lugar en varios sitios de la intercara simultáneamente, provocando que se formen colonias de perlitas o nódulos en los que las orientaciones de las láminas de perlita son diferentes [129]. Estas colonias crecen hacia dentro de la austenita en formas de semiesferas o esferas, su tamaño está determinado por el número de lugares de nucleación, los cuales son más numerosos a medida que el tamaño austenítico previo disminuye y la temperatura de tratamiento isotérmico se reduce.

Más recientemente, Hackney y Shiflet [130-131] presentaron evidencias experimentales directas, en aleaciones Fe-C-Mn, sobre la existencia de nucleación de perlita en una intercara austenita - ferrita móvil. Este hecho implica que la intercara austenita - perlita, en aceros Fe-C-Mn, es particularmente coherente con la austenita que rodea el núcleo de perlita que está creciendo, el cual se desarrolla por un movimiento de escalones laterales

[132]. Esta hipótesis contrasta con la suposición de Hillert de un movimiento de una intercara perlita – austenita incoherente. Este crecimiento en escalones tiene lugar a pesar de la falta de una relación de orientación entre los constituyentes de la perlita (la ferrita y la cementita) y la austenita dentro de la cual se está produciendo este fenómeno. Estos resultados de Hackney-Shiflet apoyan la hipótesis de un crecimiento cooperativo de perlita, alcanzando las condiciones más idóneas cuando las velocidades de crecimiento de la cementita y la ferrita, en la perlita, son iguales [133].

1.2.2 Descomposición eutectoide

La Figura 1.16 representa un esquema del diagrama de equilibrio Fe-C. El área sombreada, formada por la extrapolación de las líneas Ae_3 y A_{cm} , que representan la concentración de carbono en la intercara austenita-ferrita y austenita-cementita respectivamente, forma una región, o rango de temperaturas y composiciones, para las cuales la fase austenita está saturada simultáneamente con respecto a la ferrita y la cementita para la temperatura de descomposición isotérmica T (Extrapolación de Hultren) [119-120].

Las líneas extrapoladas Ae_3 y A_{cm} pueden ser interpretadas como las líneas de equilibrio para las fronteras de fase $\gamma/\gamma+\alpha$ y $\gamma/\gamma+\theta$, en ausencia de núcleos de cementita y ferrita, respectivamente. Una austenita de composición $x^{\gamma\theta}$, cuando se enfría hasta la temperatura T^* ($T_E > T^* > T$) de la Figura 1.16, está sobresaturada con respecto a la fase ferrita, en ausencia de núcleos de cementita, es decir, en un hipotético diagrama de fases sin cementita. El mismo acero no está, sin embargo, saturado con respecto a la cementita en un diagrama hipotético sin ferrita, y la transformación $\gamma \rightarrow \gamma+\theta$ no tendría lugar hasta que la temperatura disminuyera hasta el valor de T . Como se ha indicado anteriormente, el área rayada por la extrapolación de Hultren muestra la zona donde la austenita está saturada con respecto a ambas fases, ferrita y cementita, en el caso de hipotéticos diagramas de equilibrio independientes. Dentro de esta región, la reacción posible sería la descomposición de la austenita en un producto eutectoide $\alpha+\theta$, es decir, de la perlita. Dicha reacción comenzaría por la nucleación de la cementita, quedando la austenita con una concentración marcada por la línea A_{cm} . A continuación, y debido a que la austenita

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

poseería una concentración en carbono ($x^{\gamma\theta}$) alrededor del núcleo de cementita menor que la concentración del eutectoide, es posible la aparición de ferrita. Esta segunda reacción llevaría a un enriquecimiento en carbono de la austenita, que pasaría a tener una concentración alrededor de esta ferrita recién formada de $x^{\gamma\alpha}$, dando lugar a la formación de otro núcleo de cementita que empobrecería la austenita hasta una concentración $x^{\gamma\theta}$. Así, sucesivamente, se van formando las distintas láminas de ferrita y cementita que constituyen la perlita.

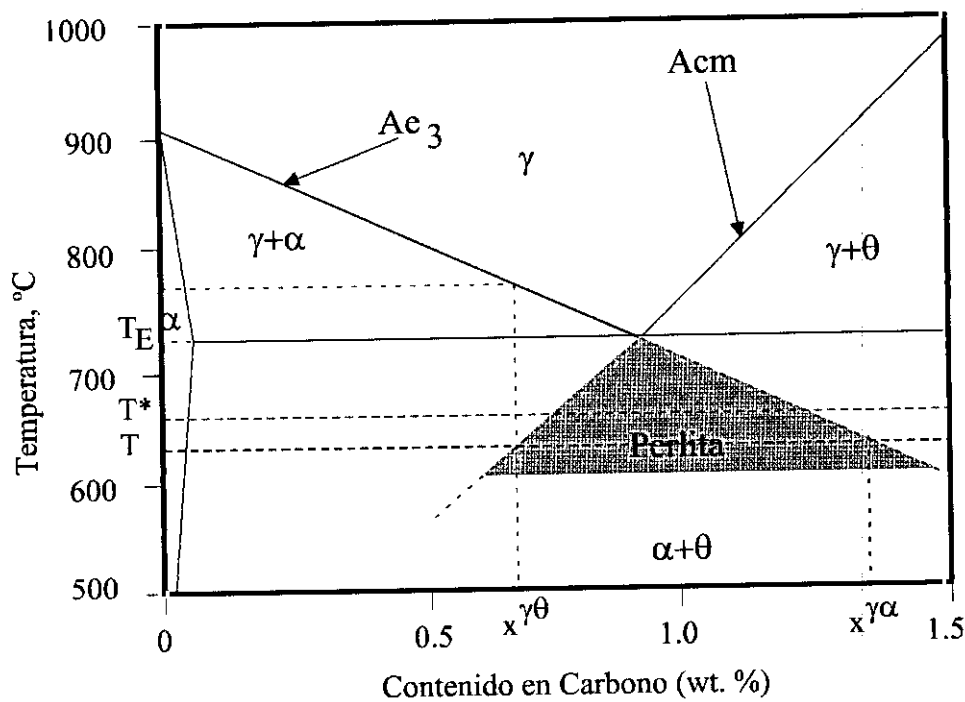


Figura 1.16: Extrapolación de Hultren de las líneas de solubilidad que marca la concentración de las intercaras austenita-ferrita y austenita-cementita en un diagrama Fe-C, indicando la región donde es posible encontrar perlita [119].

En función del diagrama de la Figura 1.16, la fracción de volumen de la perlita depende, entonces, no sólo del contenido medio en carbono del acero, sino también de la temperatura de descomposición isotérmica de la austenita [128]. Cuanto más baja sea esta temperatura, la fracción de perlita será mayor.

1.2.3 Cinética de la reacción perlítica

Como se ha explicado anteriormente, la formación de perlita ocurre cuando la austenita se enfría hasta temperaturas para las cuales la ferrita y la cementita son termodinámicamente estables. En este trabajo, se ha considerado que la cementita tiene la forma general de M_3C , al entender que pueden encontrarse distintos elementos aleantes en solución en la cementita, formándose por tanto otros carburos además de Fe_3C .

La transformación perlítica es una transformación de origen difusional que muestra una velocidad de crecimiento constante, debido a que la composición de la matriz de austenita permanece inalterable (e igual a la composición del eutectoide) excepto cerca del frente de transformación [9]. La velocidad de crecimiento de la perlita está controlada tanto por la difusión de carbono [134-135] como por la difusión a través de la frontera de fase de los elementos aleantes [136-137].

Para establecer una teoría de crecimiento de perlita, los dos parámetros determinantes son la velocidad de crecimiento V_p (dentro de la austenita) y el espaciado interlaminar, S , el cual asumimos que es constante para una temperatura dada. Durante el crecimiento de perlita, la redistribución de soluto puede tener lugar de forma perpendicular al frente de crecimiento, por medio de la difusión del mismo en el volumen de austenita, o bien, a lo largo de la intercara ferrita – austenita y cementita - austenita [118].

Cuando la velocidad de crecimiento de perlita está controlada por la difusión de átomos en volumen, la difusión de carbono jugará un papel más preponderante que los elementos aleantes sustitucionales debido a su mayor difusividad en la austenita en comparación a la de estos últimos, de difusión mucho mas lenta. Como resultado, los elementos aleantes sustitucionales pueden no difundir a una larga distancia durante la reacción, con lo que las condiciones de equilibrio que se mantienen en las intercaras con la austenita pueden ser de NPLe o de paraequilibrio.

Aplicando el modelo de crecimiento de Zener – Hillert [134-135] se puede deducir la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento de la perlita, controlada por la

difusión de carbono en el volumen de austenita comprendido entre la intercara y el centro de la misma:

$$V_P^C = \frac{D_C^{\gamma} S^2}{g S_{\alpha} S_{\theta}} \frac{x^{\gamma\alpha} - x^{\gamma\theta}}{x^{\theta\gamma} - x^{\alpha\gamma}} \frac{1}{S} \left[1 - \frac{S_C}{S} \right] \quad (1.45)$$

donde V_P^C es la velocidad de crecimiento de perlita controlada por la difusión de carbono en volumen, g es un factor geométrico (igual a 0,72 en un acero eutectoide), S_C es el espaciado interlaminar crítico para el cual el crecimiento llega a ser cero, S_{α} y S_{θ} son los espesores de las láminas de ferrita y cementita respectivamente, S es el espaciado interlaminar, D_C^{γ} es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita, $x^{\gamma\alpha}$ es la concentración de carbono en la austenita en la intercara γ/α , $x^{\gamma\theta}$ es la concentración de carbono en la austenita en la intercara γ/θ , $x^{\alpha\gamma}$ es la concentración de carbono en la ferrita en la intercara γ/α y $x^{\theta\gamma}$ es la concentración de carbono en la cementita en la intercara γ/θ .

La ecuación (1.45) contiene dos parámetros desconocidos, g y S , para un sub-enfriamiento dado (ΔT), lo cual impide obtener una solución única. Sin embargo, se puede obtener una solución única adoptando una condición adicional basada en un principio de optimización (o de maximización) propuesto por Zener [134] para establecer el espaciado interlaminar del sistema. Este principio se fundamenta en la existencia de un mecanismo de autorregulación por el cual el espaciado interlaminar de la perlita formada debe corresponder al valor que haga máxima la velocidad de crecimiento. Bajo el criterio de máxima velocidad, se puede obtener empíricamente una expresión que relacione S y S_C derivando en la ecuación (1.45) e igualando a cero, lo cual lleva a la relación [134]:

$$S = 2S_C \quad (1.46)$$

donde:

$$S_C = \frac{2\sigma_{\alpha\theta} T_E}{\Delta H \Delta T} \quad (1.47)$$

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

con $\sigma_{\alpha\theta}$ representando la energía superficial de la intercara ferrita – cementita, ΔH el cambio de entalpía entre la fase producto y la fase matriz, T_E la temperatura del eutectoide y δT el sub-enfriamiento por debajo de la temperatura del eutectoide.

A partir de medidas del espaciado interlaminar de la perlita en aleaciones Fe-C, Fe-Ni, Fe-C-Ni y Fe-C-Mn, Takahashi [138] obtuvo la siguiente expresión del espaciado interlaminar, S , en función de la composición de la aleación y del sub-enfriamiento desde la temperatura del eutectoide:

$$\log S = -2.2358 + 0.09863\{Mn\} - 0.05427\{Cr\} + 0.03367\{Ni\} - \log \left\{ \frac{T_E - T}{T_E} \right\} \quad (1.48)$$

donde S se expresa en μm y las composiciones en % en masa. De esta ecuación se deduce que la adición de Cr decrece el espaciado interlaminar, como se ha observado en muchas aleaciones, mientras que la adición de Mn causa un incremento en el mismo.

Comparando las ecuaciones (1.47) y (1.48), y suponiendo cierta la ecuación (1.46), Takahashi obtuvo la siguiente expresión, que concuerda perfectamente con los datos publicados por Puls y Kirkaldy [139]. Asimismo, cumple la condición según la cual la relación S/S_C debe variar entre 1 y 2, como postularon Hashiguchi y Kirkaldy [140]

$$\log \left\{ \frac{4\sigma_{\alpha\theta}}{\Delta H} \right\} = -2.2358 + 0.09863\{Mn\} - 0.05427\{Cr\} + 0.03367\{Ni\} \quad (1.49)$$

Cuando el mecanismo de difusión preponderante consiste en un intercambio de átomos a lo largo de las intercara ferrita – austenita y cementita – austenita, la difusión de los elementos aleantes mismos a través de la frontera de fase puede controlar el crecimiento de la perlita, ya que la difusividad de los mismos puede ser comparable a la del carbono en la austenita y, como resultado, puede ser posible una difusión de largo alcance de los elementos aleantes sustitucionales. La velocidad de crecimiento de la perlita, en este caso, está expresada de la forma siguiente [138]:

$$V_p^a = 12KD_X^{\gamma}\delta \frac{S^2}{S_{\alpha}S_{\theta}} \frac{(x_X^{\gamma\alpha} - x_X^{\gamma\theta})}{X_X} \frac{1}{S} \left(1 - \frac{S_c}{S}\right) \quad (1.50)$$

donde V_p^a es la velocidad de crecimiento de la perlita controlada por la difusión de elementos aleantes a través de la intercara, K es el coeficiente de segregación del elemento X en la frontera, el cual es una relación entre la concentración de dicho elemento en la austenita cerca de la intercara y en la intercara misma, D_X^{γ} es el coeficiente de difusión en la austenita del elemento aleante a considerar, δ es la anchura de la frontera, \bar{X}_X es la concentración promedio en el acero del elemento aleante que se está considerando, $x_X^{\gamma\alpha}$ es la concentración del elemento aleante considerado en la intercara γ/α y $x_X^{\gamma\theta}$ es la concentración del elemento aleante en la intercara γ/θ .

Sharma *et al.* [141] determinaron el factor $KD_X^{\gamma}\delta$ para aceros del tipo Fe-C-Mn y Fe-C-Si principalmente, obteniendo el resultado (en cm^3s^{-1}):

$$KD_X^{\gamma}\delta = 7,6 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{10350}{RT}\right) \quad (1.51)$$

Aunque los resultados calculados muestran un acuerdo razonable con los resultados experimentales para aleaciones Fe-C [138], parece más difícil predecir el crecimiento de la perlita para el caso de aceros aleados. Para altas temperaturas, cuando se espera que la sobresaturación de la austenita sea baja, la difusión a través de la frontera de los elementos aleantes parece controlar el proceso de crecimiento [138,142-143]. Para el caso de altas sobresaturaciones, por otro lado, el crecimiento de perlita parece estar controlado por la difusión en volumen de carbono bajo equilibrio local [3,142]. Sin embargo, hay que puntualizar que se ha observado experimentalmente que la velocidad de crecimiento de la perlita tiene un máximo a ciertas temperaturas [142], fenómeno que Hasiguchi y Kirkaldy reprodujeron teóricamente al combinar modelos de crecimiento controlados por la difusión en volumen y a través de la intercara [140].

Fases Transformadas Difusionalmente por Descomposición Isotérmica de la Austenita

La velocidad de la perlita discutida anteriormente depende de la composición que tienen en la intercara la ferrita, la cementita y la austenita. Para determinar dichas composiciones, hay que conocer las variaciones de la composición en carbono y en elementos aleantes de las fronteras de fase γ/α , γ/θ y α/θ en las aleaciones Fe-C-X, donde X representa el tercer elemento aleante en el acero. Ignorando la heterogeneidad química de las composiciones, tanto del carbono como de los distintos elementos aleantes, en la ferrita y en la cementita, Kirkaldy *et al.* [144-145] desarrollaron un método aproximado para el cálculo de la composición en la intercara tanto bajo paraequilibrio como bajo PLE, y determinaron las funciones que proporciona las composiciones en la intercara.

Cuando la velocidad de crecimiento de la perlita está controlada por la difusión de carbono en la austenita, por delante de la intercara entre la perlita y la austenita, es natural suponer que no hay redistribución de los elementos aleantes X entre la matriz y las fases. Por lo tanto, la composición de la intercara estará determinada por las condiciones de paraequilibrio. Sin embargo, si es posible la redistribución de un tercer elemento aleante durante el crecimiento de perlita, entonces se debe mantener la composición de equilibrio en la intercara. En este último caso, la difusión del elemento aleante sustitucional controla el crecimiento de la perlita, y el flujo de carbono dentro de la austenita sería despreciable en comparación con el flujo de elementos aleantes en la intercara. La difusión del elemento X en la intercara es de esperar que sea mucho más rápida que en el centro de la matriz (es decir, en la austenita) [146]. Cuando el crecimiento de perlita está controlado por la difusión de átomos X dentro de la región de intercara, el modo de equilibrio que existe en la intercara es PLE, por lo cual la actividad de carbono en la austenita en las intercaras γ/α y γ/θ es la misma, siendo el flujo de carbono a través de la intercara despreciable y permitiendo así que el flujo de elementos X alcance al de carbono, mucho más rápido a priori. La condición de PLE se mantiene hasta que la sobresaturación de la intercara empieza a ser tal que provoca que se produzca una acumulación de elemento X en la vecindad de ésta, pasando entonces la perlita a crecer bajo un modo de equilibrio NPLE.

CAPITULO 2

El modelo de Transformación

Recordemos en primer lugar que el objetivo de este trabajo es realizar la modelización de las transformaciones de fase que se producen en un acero microaleado de contenido medio en carbono, cuando la austenita se descompone isotérmicamente dentro de un rango de temperaturas (1000 K – 873 K) donde sólo puede tener lugar una descomposición difusional de la misma. Este modelo debe ser capaz de predecir la microestructura final del acero después de este proceso de descomposición isotérmica y de un temple posterior hasta temperatura ambiente. Está basado en principios metalúrgicos fundamentales de forma que, al no fundamentarse sobre datos experimentales, este modelo debe ser, en principio, aplicable a la totalidad del rango de composiciones de los aceros.

2.1 Trabajo Experimental

Con idea de comprobar los resultados obtenidos por el modelo, se ha recurrido no sólo a datos ya publicados en la literatura, sino a los datos obtenidos experimentalmente tras la realización de ensayos de dilatometría de alta resolución con el acero comercial empleado en este trabajo.

También se han utilizado técnicas de metalografía óptica cuantitativa y de microscopía electrónica de barrido para seguir el desarrollo de la transformación durante los diferentes estadios de la descomposición de la austenita.

El acero en cuestión es un acero microaleado de contenido medio en carbono, suministrado por el CEIT (Centro de Estudios e Investigación Tecnológicas) de San Sebastián (Guipúzcoa) y fabricado por GSB Forja S.A., dentro de un proyecto PETRI financiado por la CICYT y realizado en colaboración con el CENIM-CSIC durante los años 1997-1998. La composición química de este acero se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1

Composición química del acero empleado en este trabajo (% en masa)

C	Mn	N	Al	Si	S	P
0,37	1,45	0,0162	0,024	0,56	0,043	0,01
Cu	Cr	Ti	Ni	V	O	Mo
0,14	0,04	0,015	0,07	0,11	0,0036	0,025

2.1.1 El dilatómetro de alta resolución

Para las medidas dilatométricas ha sido utilizado un dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000 (Figura 2.1). Este equipo está dotado de un sistema de calentamiento y enfriamiento de gran versatilidad, con posibilidad de funcionamiento automático mediante la programación de ciclos térmicos en condiciones isotérmicas y anisotérmicas. Asimismo,

dispone de sistemas electrónicos de alta sensibilidad y precisión para la medida y ampliación de las variaciones de longitud –dilatación y contracción–, temperaturas y tiempos, y sus sistemas de registro permiten reproducir las curvas del ciclo térmico del ensayo ($T=f(t)$), las curvas de variación de longitud de las probetas en función de la temperatura ($dl = f(T)$) o del tiempo ($dl=f(t)$) y las curvas derivadas del análisis térmico y de la dilatación, tanto en función de la temperatura como del tiempo, $dT/dt=f(T)$ o $f(t)$ y $dl/dt = f(T)$ o $f(t)$, respectivamente.

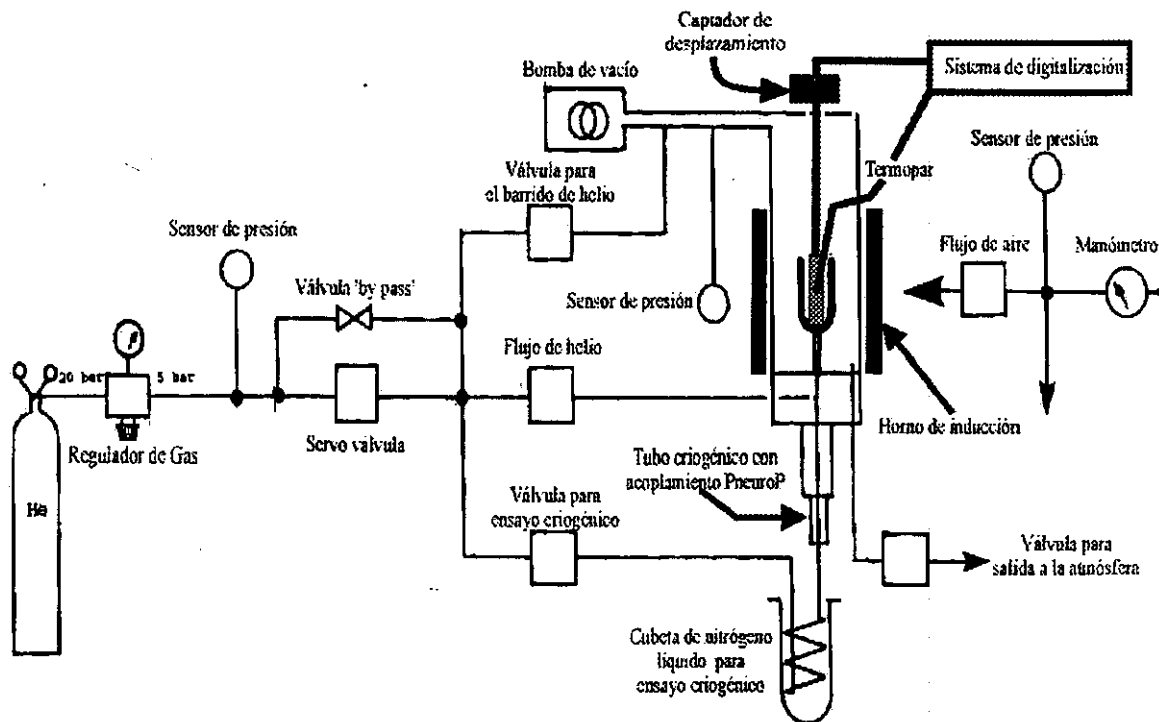


Figura 2.1: Esquema del dilatómetro de temple DT1000 [147]

El sistema de calentamiento consiste en un horno de radiación refrigerado por agua, formado por dos lámparas tubulares de cuarzo con filamento de wolframio. Ambas lámparas, situadas en el interior de un doble reflector elíptico de aluminio pulido, emiten una radiación que se focaliza directamente sobre una probeta de ensayo centrada en el eje focal común del doble reflector. Con objeto de minimizar los problemas de oxidación o decarburación producidos durante los calentamientos a altas temperaturas, las probetas se

ensayan en condiciones de vacío entre 10^{-4} y 10^{-5} atm o en atmósferas protectoras enradecidas con gases inertes, generalmente helio.

Para el enfriamiento, este dilatómetro combina la acción refrigerante del aire comprimido, que se aplica sobre las lámparas del horno para controlar y potenciar su enfriamiento, con la de un chorro de helio que actúa directamente sobre toda la superficie de la probeta.

La pequeña masa de las probetas, cilindros de 12 mm de longitud y 2 mm de diámetro, y el propio sistema de calentamiento y enfriamiento empleado, aseguran una inercia térmica muy baja. Añadiendo a estas características específicas de diseño la existencia de unos sistemas de regulación electrónica que permiten programar y controlar con precisión la temperatura del horno en cada instante, con este equipo se pueden ensayar probetas sometidas a ciclos térmicos de ley lineal, con velocidades reales de calentamiento y enfriamiento comprendidas entre 0,01 y 200 K/s. Asimismo, se pueden aplicar ciclos térmicos que combinan condiciones anisotérmicas e isotérmicas, mediante la simple programación de los parámetros de velocidad, temperatura y tiempo.

Como consecuencia del sistema de medida directa de la temperatura de la probeta, termopar Chromel-Alumel soldado a la misma, la temperatura máxima de ensayo está limitada a 1643 K. Para el límite inferior, el equipo está preparado para efectuar tratamientos a bajas temperaturas, que pueden llegar hasta 77 K para enfriamientos en nitrógeno líquido. El amplificador de señal termoeléctrica dispone de compensador automático de punto frío.

La medida de la variación de longitud de la probeta se efectúa por medio de un captador inductivo LVDT, que permite traducir los desplazamientos aplicados al núcleo de dicho captador en una tensión eléctrica proporcional a la variación de longitud. El captador está constituido por una bobina primaria alimentada por la tensión de salida de un oscilador, y por dos bobinas secundarias cuya tensión diferencial de salida está determinada por la posición del núcleo. La amplitud de esta tensión alternativa inducida es exactamente proporcional a la desviación respecto al punto medio de las bobinas. La señal alternativa de salida del captador es amplificada y posteriormente digitalizada, constituyendo, junto con

los datos de temperatura procedente del termopar, la información necesaria para que el software de un ordenador acoplado al equipo visualice las curvas dilatométricas en pantalla.

2.1.2 Tratamientos térmicos empleados

Para estudiar el efecto del tamaño de grano se seleccionaron dos temperaturas diferentes de austenización, 1273 K y 1523 K, de forma que se produjeran dos tamaños de grano austeníticos extremos. Las muestras fueron calentadas a la velocidad de 5 K/s hasta la temperatura de austenización, de forma que coincidiera con la velocidad de calentamiento industrial producida por los hornos de inducción comerciales. Las probetas fueron mantenidas a la temperatura de austenización durante 60 segundos, tiempo que debido al reducido tamaño de las mismas, es suficiente para producir una homogeneización de la austenita. Con posterioridad, fueron enfriadas hasta la temperatura de descomposición isotérmica (973 K, 913 K y 873 K) a una velocidad tal (≈ 100 K/s) que no permita que se produzca transformación alguna durante el enfriamiento. Una vez alcanzada la temperatura isotérmica, se mantiene a esta temperatura durante un determinado tiempo, al final del cual, la muestra se temple inmediata y bruscamente con un chorro de He hasta temperatura ambiente.

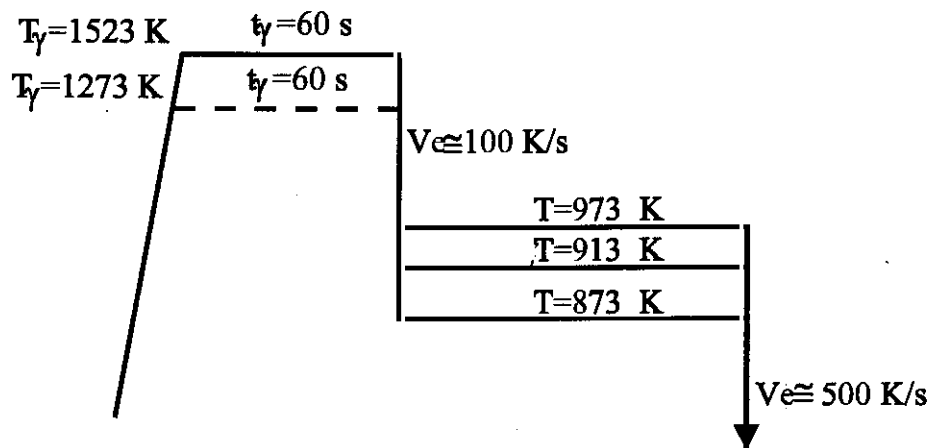


Figura 2.2: Representación esquemática de las condiciones de calentamiento y mantenimiento isotérmico para los experimentos dilatométricos.

2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para el estudio de las inclusiones en este acero se emplearon dos microscopios electrónicos de barrido. Uno de los cuales, un JEOL JXA840, se encuentra en el Departamento de Metalurgia Física del CENIM y el otro, un JEOL 5800 LX se encuentra en el Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia de la Universidad de Cambridge, UK. La determinación de la composición química de las partículas presentes en el acero se llevó a cabo por medio de un analizador de energía dispersiva de Rayos X incorporado al microscopio JEOL 5800 LX, operando bajo 15 Kv.

2.1.4 Analizador de imágenes

La medición de las inclusiones ha sido realizada por medio de un analizador de imagen IBAS 2, el cual permite transformar la imagen en una matriz de orden 512 x 512, en donde cada elemento representa el nivel de gris del pixel correspondiente a la imagen. Para la manipulación del conjunto de números que constituye la imagen el equipo utilizado dispone de un ordenador de 4 Mb de memoria y una velocidad de transferencia de datos de 100 ns si es línea a línea y de 400 ns si es al azar, siendo la velocidad de procesamiento de 10 millones de operaciones por segundo. La manipulación de la imagen está dirigida hacia la discriminación selectiva, teniendo como objetivo llegar a una imagen binaria. El criterio de discriminación utilizado es el densitométrico (discriminación según niveles de gris). Una vez hecha la discriminación y obtenida la imagen binaria, el ordenador aproxima la forma de cada partícula a formas geométricas conocidas proporcionando las dimensiones de los parámetros característicos de cada una de ellas de acuerdo a una escala previamente establecida.

2.1.5 Metalografía cuantitativa

Las muestras tratadas térmicamente, una vez se han montado sobre baquelita, se lijan usando papeles de carburo de silicio y se procede a un pulido con pasta de diamante y

paños de hasta 1 μm el más fino. La microestructura se revela atacándola con nital al 2% (20 mL de ácido nítrico concentrado HNO_3 en 980 mL de metanol [148-149]). Las muestras atacadas se examinan cuantitativamente [150] para determinar la proporción de cada fase presente en la microestructura final. La técnica utilizada se denomina “Método por Conteo de Puntos”, y consiste en un conjunto de puntos distribuidos de forma no aleatoria en una red que se va superponiendo al plano de pulido. La fracción de volumen de la fase a estudiar se determina por la fracción entre los puntos de la red que caen dentro de las fronteras de la fase a determinar, dividido entre el número total de puntos de la red. En el presente trabajo se ha utilizado una red de 281 puntos. Existen tratamientos estadísticos que prueban, por medio de relaciones estereológicas [151], la relación entre esta medida y la fracción de volumen de la fase a estudiar [152]. Las fracciones de volumen de las fases presentes en cada microestructura se determinaron siguiendo, en todo momento, la norma ASTM E562-83 [153].

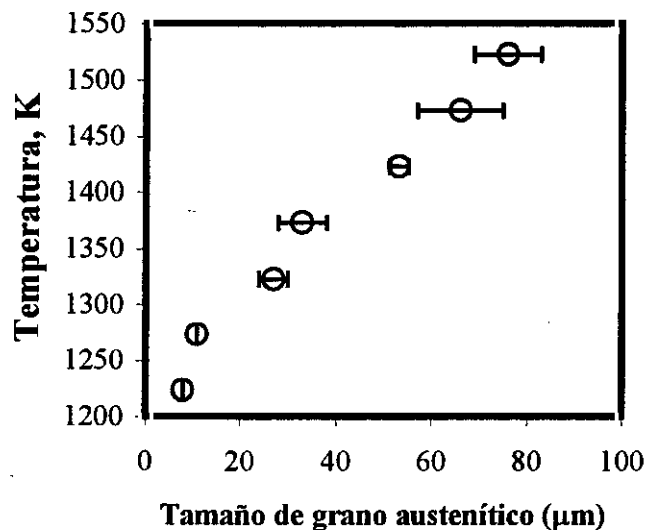


Figura 2.3: Variación del tamaño de grano austenítico con la temperatura de austenización.

El tamaño de grano austenítico previo se ha medido sobre probetas que fueron templadas en los primeros estadios de la transformación isotérmica, donde las fronteras de grano fueron delimitadas por la ferrita alotríomórfica. Dichos tamaños de grano fueron medidos por un sistema de interceptación lineal de acuerdo con la norma ASTM E112-88 sección

11 [153]. Se eligieron cinco campos distintos y aleatorios que abarcaran cada uno un mínimo de 50 granos en todas las muestras excepto aquéllas austenizadas a 1523 K donde, debido al gran tamaño del grano austenítico, se consideraron 10 campos que contuvieran un mínimo de 15 granos cada uno.

La variación del tamaño de grano austenítico con la temperatura de austenización para este acero está representada en la Figura 2.3. El tamaño de grano aumenta desde las 8 μm que tiene a una temperatura de austenización de 1223 K hasta las 76 μm para el caso de una austenización a 1523 K.

2.1.6 Cálculo de errores

La determinación de las fracciones de volumen de las fases presentes en la microestructura se llevo a cabo, como fue descrito anteriormente, por medio de un conteo de puntos. En esta sección se tratará de cuantificar el error cometido en la determinación de las fracciones de volumen por este sistema de medida.

Si consideramos un conjunto de puntos P y el número de puntos que caen dentro de un área dada, como P_α , la fracción total de puntos que caen dentro de la fase a estudiar es:

$$P_P = \frac{P_\alpha}{P} \quad (2.1)$$

Underwood [151] y DeHoff [154] determinaron las relaciones que existen entre la fracción de área de una determinada fase (A_A), la fracción de volumen (V_V) de la misma fase y la fracción de puntos (P_P) obtenida por el procedimiento experimental que ha sido descrito anteriormente, concluyendo que:

$$A_A = V_V = P_P \quad (2.2)$$

Hay que tener en cuenta que la incertidumbre o error estadístico de un análisis de la fracción de volumen de este tipo dependerá de la fracción de fase presente en el área de observación [155].

Una expresión para el cálculo de errores debe satisfacer, si queremos que sea válida para cualquier fracción de volumen posible, que la ecuación para la desviación standard ($\sigma(V_v)$) tienda a cero, tanto en el caso límite $V_v \rightarrow 0$, como en el caso $V_v \rightarrow 1$. Por lo tanto, la expresión más simple que tiene en cuenta estas dos consideraciones sería la propuesta por Hillard [152]:

$$\sigma^2(V_v) = \frac{1}{P} V_v (1 - V_v) \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) facilita el cálculo de los errores cometidos al determinar la fracción de volumen de las fases (ferrita alotriomórfica, idiomórfica y perlita) por medio de un conteo de puntos. Teniendo en cuenta este cálculo, se podría calcular el 95% del límite de confianza que marca la norma E562-83 [153] y que proporcionará una medida fiable del error cometido en el proceso de cuantificación:

$$95\% \quad CL = 2 \frac{\sigma(V_v)}{\sqrt{N}} \quad (2.4)$$

donde N representa el número total de medidas realizadas.

De las ecuaciones (2.3) y (2.4) se deduce:

$$95\% \quad CL = 2 \langle V_v \rangle \sqrt{\frac{1 - \langle V_v \rangle}{N \langle V_v \rangle P}} \quad (2.5)$$

donde $\langle V_v \rangle$ es el valor promedio de la fracción de volumen de las fases cuantificada, N es el número de campos examinados y P el número total de puntos de la red usada para cuantificar.

2.2 Cálculo de las Temperaturas Críticas del Acero

El conocimiento de las temperaturas críticas para las que tiene lugar tanto la aparición de ferrita a partir de una austenita sobresaturada, como la aparición de la perlita, es muy importante a la hora de determinar el rango de temperaturas en el que se produce únicamente la transformación de la austenita en ferrita y aquél donde la austenita se descompone, además, en el constituyente eutectoide.

2.2.1 Cálculo de la temperatura Ae_3 del acero

La temperatura Ae_3 se define como la temperatura más alta para la cual la austenita se transformará en ferrita. Para el hierro puro esto ocurre a 1183 K, pero a medida que aumentamos el contenido en carbono del acero la temperatura a la cual empieza a desestabilizarse al austenita disminuye. Desde un punto de vista termodinámico, la temperatura Ae_3 se define como aquella temperatura para la cual una austenita de un contenido en carbono \bar{x} presenta una energía libre mínima.

Como se mostró en la sección 1.1.1 y, más en concreto en la Figura 1.3, la temperatura Ae_3 es la temperatura más alta para la cual la ferrita tiene menor energía libre que la austenita. En este momento, la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ es favorable, pues disminuye la energía libre del sistema. Con el fin de calcular la evolución de la temperatura Ae_3 en función del carbono en solución sólida en la austenita del acero estudiado, tal como se expresó en la ecuación (1.3), en la línea de transformación $\gamma/\gamma+\alpha$ se ha de cumplir que $\mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma}$. Asumiendo la aproximación efectuada por Kaufman *et al.* [59] bajo la cual $a_{Fe}^{\alpha} = 1$, y desarrollando la

expresión del potencial químico en función de la energía libre y la actividad (ver nota 3 al pie en página 15), se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = RT \ln a_{Fe}^{\gamma} \quad (2.6)$$

El término de la parte izquierda en esta ecuación fue determinado por Kaufman *et al.* [59], mientras que el término de la derecha fue deducido teóricamente por Shiflet *et al.* [35] como función de la concentración en carbono de la austenita. De esta forma se puede calcular la *línea Ae₃* para este acero a partir de la deducción de los pares temperatura – concentración en carbono que satisfacen la ecuación anterior, cuyos resultados se muestran en la Figura 2.4.

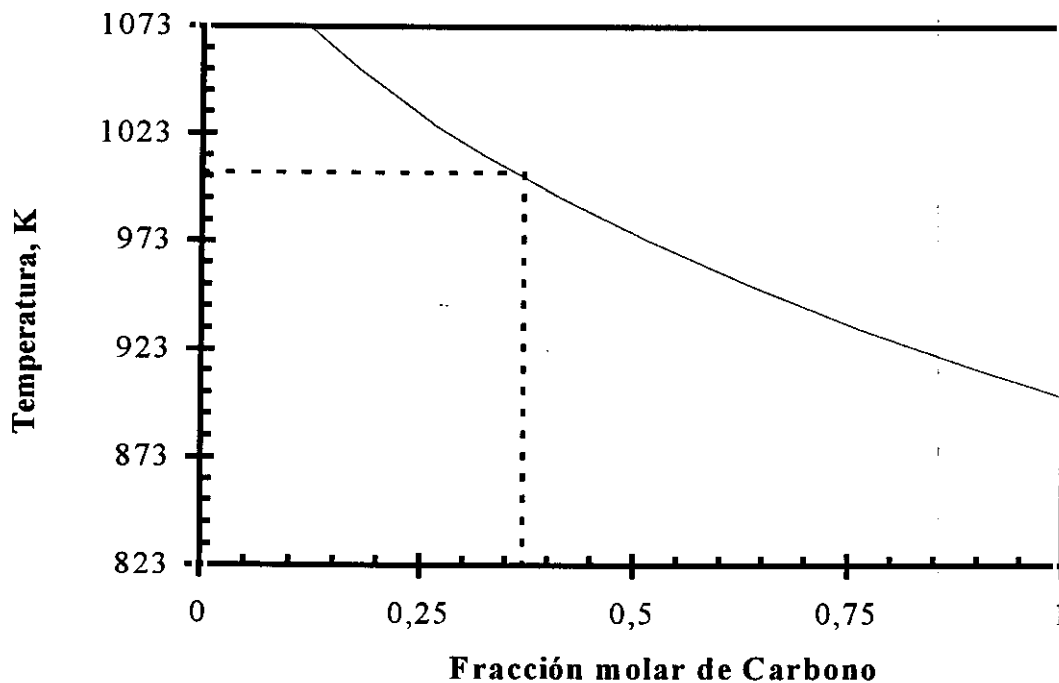


Figura 2.4: Línea Ae₃ calculada para el acero de estudio, donde la línea de puntos indica la temperatura Ae₃ correspondiente a la concentración en carbono nominal del acero.

El valor calculado para Ae₃ en el presente trabajo tiene en cuenta, no sólo la concentración de carbono promedio del acero, sino también el efecto de los distintos elementos aleantes,

debido a que incluye la aproximación propuesta por Zener (ecuación (1.10)). En este cálculo se ha considerado la influencia del Mn, Cr, Si, V, Ni, Cu, Co, Al y Mo, donde el Mn y el Ni reducen la temperatura Ae_3 con respecto al sistema Fe-C, mientras que el resto de elementos la elevan.

2.2.2 Cálculo de la temperatura Ae_1 y de la concentración del eutectoide del acero

Al observar el diagrama Fe-C, vemos que la temperatura y composición del eutectoide corresponden al punto del diagrama definido por la intersección de dos líneas de transformación, las correspondientes a las fases $\gamma/\gamma+\alpha$ y $\gamma/\gamma+\theta$.

La transformación perlítica empieza al alcanzar la temperatura Ae_1 , la cual puede elevarse o descender en función de los elementos aleantes. Como se señalaba anteriormente, elementos estabilizadores de la ferrita como el Cr, Mo o Si la elevan, mientras que elementos estabilizadores de la austenita como el Mn o el Ni la disminuyen. A diferencia de la ferrita, la perlita nunca se forma por mecanismos de paraequilibrio, sino que debe mantenerse el equilibrio local. Ello sugiere que si predomina el PLE, los elementos aleantes se deben repartir entre la ferrita y la cementita, como ha sido comprobado experimentalmente [124,156], por medio de microanálisis cuantitativos. Consecuentemente, la línea de transformación $\gamma/\gamma+\theta$ para el acero de estudio tiene que calcularse bajo criterios de equilibrio.

Para calcular la línea de transformación $\gamma/\gamma+\theta$ aplicamos el método ideado por Kirkaldy *et al.* [144]. La Figura 2.5 muestra los resultados obtenidos bajo la suposición de un mecanismo de crecimiento de paraequilibrio (PLE), para el acero de estudio.

Por lo tanto, el punto de intersección entre la línea Ae_3 y la línea $\gamma/\gamma+\theta$ proporcionará la temperatura del eutectoide. En la Figura 2.6 se muestra gráficamente esta temperatura.

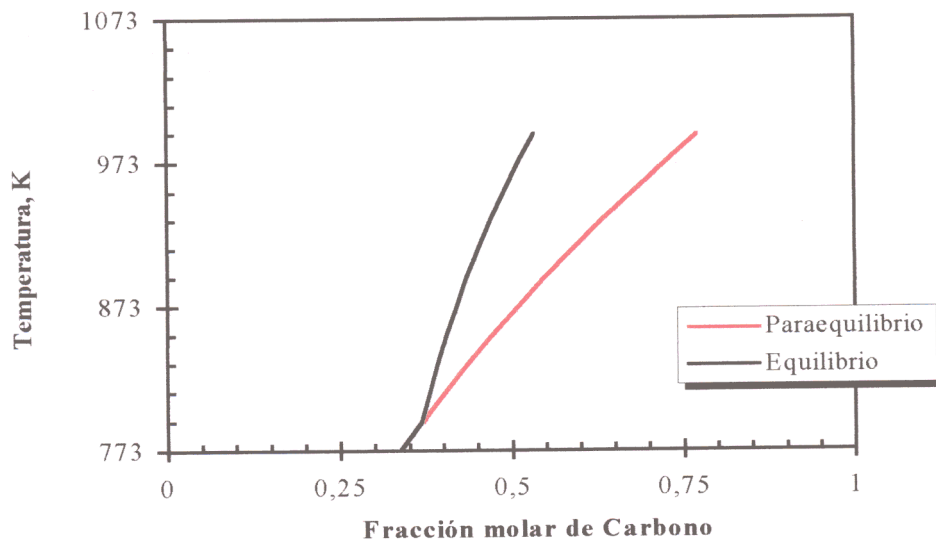


Figura 2.5: Línea de transformación $\gamma/\gamma+\theta$ para el acero de estudio, considerando PLE o paraequilibrio

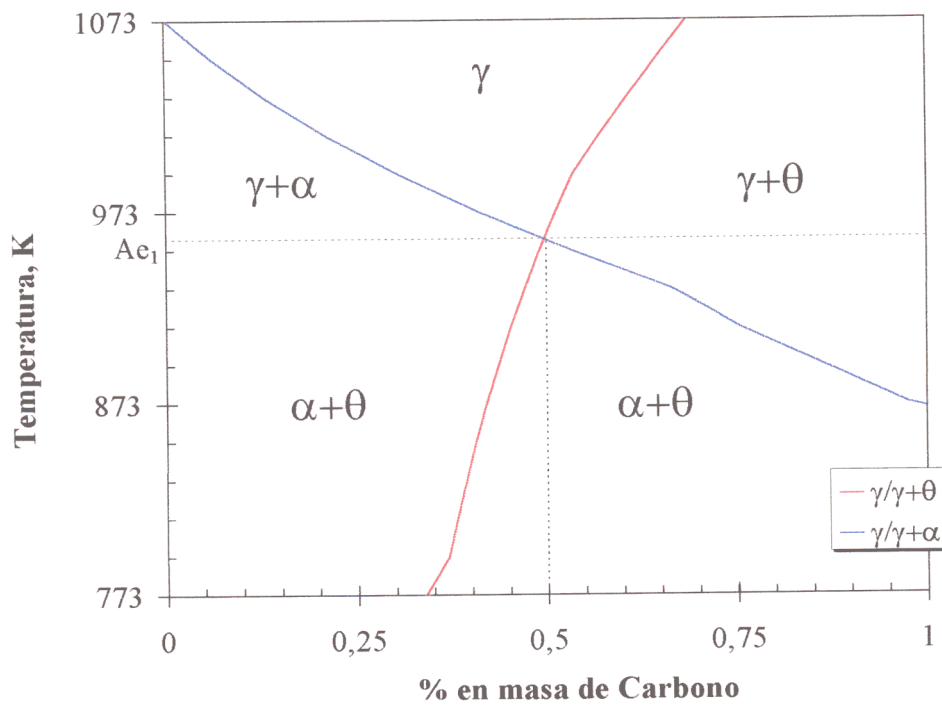


Figura 2.6: Representación gráfica de la temperatura y concentración del eutectoide para el acero de estudio, suponiendo que el crecimiento de perlita es bajo un mecanismo PLE.

Los resultados de las temperaturas Ae_3 y Ae_1 obtenidos teóricamente por este método, se han comprobado tanto a través de los valores proporcionados por bases de datos termodinámicos como por los datos obtenidos directamente de la experimentación. Con respecto a la primera opción, los paquetes informáticos comerciales como es el MTDATA [39], contienen una base de datos termodinámicos amplia y rigurosa, de la que se pueden sacar los valores termodinámicos del equilibrio. Utilizando por tanto el MTDATA, obtenemos las temperaturas Ae_3 y Ae_1 del acero estudiado que se muestran en la Tabla 2.2.

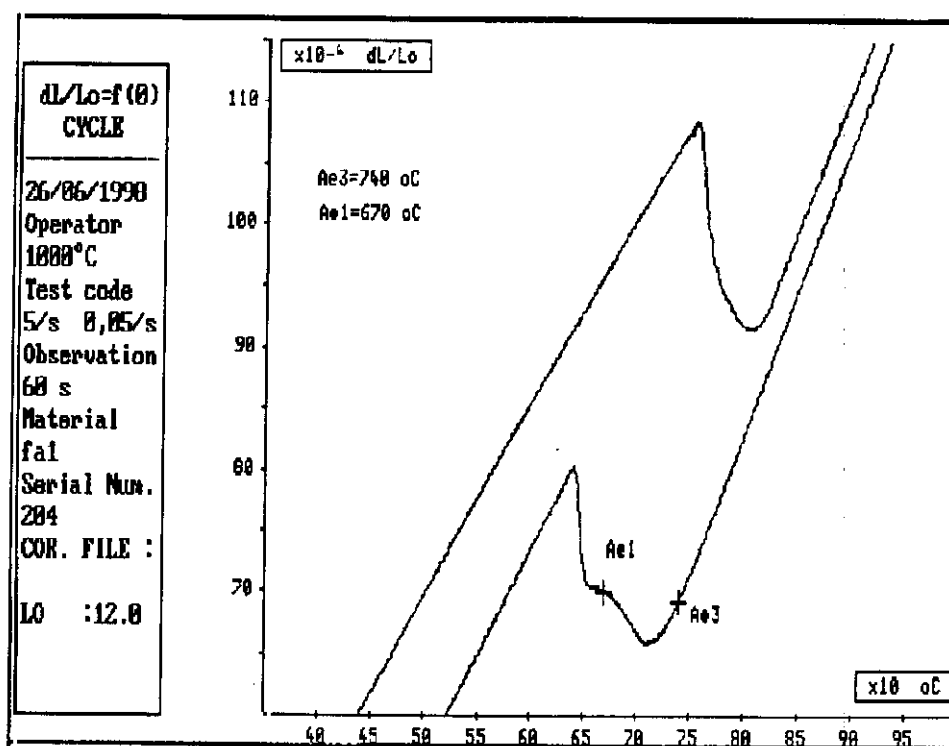


Figura 2.7: Detalle de la curva de enfriamiento continuo a una velocidad de 0,05 K/s donde se señala la temperatura de inicio de la formación de ferrita (Ae_3) y de la descomposición eutectoide de la austenita (Ae_1).

Con respecto a la comprobación experimental, y al tratarse de temperaturas de equilibrio, procedemos a realizar un ensayo dilatométrico de enfriamiento continuo a una velocidad de 0,05 K/s, de manera que la transformación ocurra de forma tal que no se produzcan subenfriamientos lo suficientemente bruscos como para que se alteren las temperaturas de

transformación. La curva dilatométrica obtenida en este ciclo térmico se muestra en la Figura 2.7.

Debido al solapamiento de la transformación ferrítica y perlítica, y a las imprecisiones en la medición a que pueden dar lugar además de los pequeños cambios de dilatación producidos en los primeros estadios de transformación perlítica, se hizo aconsejable realizar una serie de ensayos isotérmicos de comprobación de Ae_1 en un pequeño intervalo alrededor de la temperatura de descomposición eutectoide calculada sobre la curva de la Figura 2.7 (953 K). Tras analizar las microestructuras obtenidas por tratamientos isotérmicos de tres horas de mantenimiento a las tres temperaturas seleccionadas (943 K, 953 K y 963 K), se pudo concluir que la temperatura de descomposición de la austenita en perlita para este acero se encuentra, efectivamente, en el entorno de 953 K.

Tabla 2.2

Temperaturas críticas del acero estudiado calculadas por distintos métodos.

	Cálculo Teórico	MTDATA [86,234]	Dilatometría
Ae_1	959	968	953
Ae_3	1003	1046	1013

Las diferencias entre los datos dilatométricos y teóricos, con los obtenidos por el MTDATA, corresponden a la diferencia en el mecanismo de crecimiento de ferrita. Mientras que en el proceso de cálculo se considera un mecanismo de crecimiento de paraequilibrio, el MTDATA proporciona las temperaturas de transformación en base a un mecanismo de PLE. Debido a que el paraequilibrio es un mecanismo de crecimiento metaestable, los valores de la temperatura Ae_3 obtenidos por cálculos que se basan en dicho mecanismo han de ser menores que los obtenidos por el MTDATA al considerar equilibrio.

2.3 Transformación de la Austenita en Ferrita Alotriomórfica en el Acero

La ferrita alotriomórfica es la primera fase que se forma al enfriar la austenita a una temperatura por debajo de A_{e3} , por lo tanto tiene un efecto importante sobre las posteriores transformaciones difusionales que pueda tener la austenita. Es, también, una fase que puede jugar un papel relevante dentro del rango de temperaturas para el cual la austenita se descompone por mecanismos displacivos, al potenciar la transformación en ferrita acicular en detrimento de la transformación bainítica.

En este trabajo se ha tenido en cuenta el efecto de 11 elementos aleantes – C, Si, Mn, Ni, Mo, Cr, V, Co, Cu, Al y W – con el propósito, no sólo de calcular los cambios de energía libre asociados a la transformación de origen difusional, sino también, de calcular el efecto de los distintos elementos sustitucionales sobre la difusividad del carbono en la austenita.

El grano austenítico se ha supuesto equiaxial y de tamaño uniforme, definido por el parámetro d_γ , que representa la longitud media de las intersecciones de los granos con planos aleatorios. Las magnitudes termodinámicas, tales como la fuerza motriz para la transformación y la composición química de cada fase para el caso de paraequilibrio, fueron evaluadas siguiendo la teoría cuasi-química presentada por Aaronson, Domian y Pound [43], permitiendo considerar el efecto de los elementos aleantes por medio de la introducción de términos de energía libre de acuerdo con Zener [65]. La fuerza motriz para la formación de núcleos de ferrita fue determinada por el método de la construcción de tangentes paralelas descrito en la sección 1.1.1.1. La composición óptima del núcleo de ferrita se alcanza cuando se produce la máxima diferencia en la energía libre. El modo de crecimiento bajo paraequilibrio implica que sólo se produce difusión de carbono y no de los diferentes elementos aleantes; éstos, simplemente afectan a la estabilidad de la fase que se estudie. La difusión de carbono en la austenita se evalúa por el método de Siller y McLellan [60-61], el cual tiene en cuenta las interacciones entre los vecinos más próximos y la dependencia de la concentración con la difusividad. El crecimiento de ferrita se supone parabólico, y su constante de velocidad de crecimiento unidireccional se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación (1.43).

La teoría de nucleación clásica descrita en la sección 1.1.2 es la que se ha utilizado en el presente trabajo para describir la velocidad de nucleación heterogénea en los límites de grano austeníticos, I_S^{HET} . Se han utilizado ecuaciones independientes para la nucleación en cada uno de los tres tipos de lugares de nucleación en la frontera, con diferentes valores para la densidad de lugares y factores de forma, dependiendo que sean caras, aristas o esquinas. A partir de la revisión del trabajo de Reed y Bhadeshia [157], se han determinado los parámetros desconocidos de la ecuación (1.22), cuyos valores aparecen en la Tabla 2.3. Los valores de la energía interfacial por unidad de área, $\sigma_{\alpha\gamma}$, así como el de la energía de activación para los átomos que cruzan la intercara del núcleo austenita – ferrita considerados en este trabajo, son los mismos que los determinados por Reed y Bhadeshia, correspondiéndoles los valores de $0,05 \text{ J m}^{-2}$ y 240 kJ mol^{-1} , respectivamente.

Tabla 2.3

Valores de los parámetros K_1^f y K_2^f para la ecuación de nucleación (1.22)

Lugar	K_1^f	K_2^f
Cara	1.0×10^{-9}	2.6×10^{-3}
Arista	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-3}
Esquina	1.0×10^{-9}	3.3×10^{-3}
Inclusión	1.0×10^{-5}	3.0×10^{-3}

2.3.1 Tiempo de incubación de ferrita alotriomórfica en el acero

Las ecuaciones del capítulo anterior para la velocidad de nucleación sólo son aplicables en un estado estacionario, es decir, cuando la velocidad de nucleación es constante para una temperatura de descomposición isotérmica dada. Sin embargo, al producirse el enfriamiento rápido desde la temperatura de austenización hasta la del isotérmico, se pasa por un estado metaestable previo a la condición estacionaria, en el cual la velocidad de nucleación es función del tiempo [158] expresándose de forma general por la siguiente ecuación:

$$I = I^0 \exp \left\{ -\frac{\tau}{t} \right\} \quad (t > \tau) \quad (2.7)$$

donde I^0 es la velocidad de nucleación en estado estacionario. En el caso de nucleación heterogénea, que será el empleado en este trabajo, $I^0 = I_S^{HET}$ expresado en la ecuación (1.22). Finalmente, τ es el tiempo de incubación para la nucleación de ferrita por descomposición isotérmica de la austenita. Definimos τ como el tiempo mínimo necesario para que las fluctuaciones que tienen lugar dentro de la austenita, o fase matriz, a la temperatura de descomposición isotérmica, desemboquen en un núcleo de tamaño crítico.

Lange, Enomoto y Aaronson dedujeron una expresión para la velocidad de nucleación de la ferrita en la frontera de grano austenítico considerando que los alotriomorfos que se forman tienen forma de paralelepípedo ("pillbox"), pero asumiendo que todas sus intercaras son de baja energía, por lo que el núcleo formado debía ser parcial o totalmente coherente con la austenita de alrededor [16]. La expresión para la velocidad de nucleación que ellos dedujeron es:

$$I \propto \exp \left\{ -\frac{12 k_B T a^4 \sigma_{\alpha\gamma} I}{D_C \bar{x} v_\alpha^2 \phi^2 t} \right\} \quad (2.8)$$

donde D_C es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita; v_α es el volumen específico de un átomo en el núcleo crítico; a es el parámetro de red promedio entre ambas fases (austenita y ferrita); \bar{x} es la concentración promedio de la austenita; ϕ es la suma algebraica de la energía libre para la nucleación y la energía de deformación que provoca la aparición de un núcleo en la frontera de grano austenítico; $\sigma_{\alpha\gamma}$ es la componente de la energía superficial normal a la frontera de grano austenítico y T es la temperatura absoluta de descomposición isotérmica.

A partir de las ecuaciones (2.7) y (2.8) se puede deducir una expresión matemática del tiempo de incubación:

$$\tau = \frac{12k_B T a^4 \sigma_{\alpha\gamma}}{D_C^\gamma \bar{x} v_\alpha^2 \phi^2} \quad (2.9)$$

Ya que el núcleo es coherente con la austenita, se puede considerar que la energía de deformación es pequeña frente al cambio de energía libre producido en la nucleación; por tanto, haciendo $\phi = \Delta G_\gamma$, el tiempo de incubación se puede expresar como:

$$\tau = K \frac{T}{D_C^\gamma \Delta G_m^2 \bar{x}} \quad (2.10)$$

donde K se podría considerar como una constante del material y tendría el valor,

$$K = \frac{12k_B a^4 \sigma_{\alpha\gamma}}{v_\alpha^2} \left(\frac{N_A m_{Fe}}{\rho} \right)^2 \quad (2.11)$$

Considerando el coeficiente de difusión del carbono en austenita como una función de la temperatura y la composición a partir de la ecuación (1.24):

$$D_C^\gamma = \xi(\theta) \frac{k_B T}{h} \left(\frac{\lambda^2}{3\gamma_m} \right) \exp \left\{ -\frac{\Delta F}{k_B T} \right\} \quad (2.12)$$

La parte pre-exponencial, para el rango de temperaturas en que se desarrolla este trabajo (973 K – 873 K), puede ser considerada como constante, de manera que el coeficiente de difusión puede ser expresado de la forma:

$$D_C^\gamma = D_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta F}{k_B T} \right\} \quad (2.13)$$

El tiempo de incubación pasaría a tener la forma:

$$\tau = \frac{KT}{D_0 \exp\{-\Delta F/k_B T\} \Delta G_m^2 \bar{x}} \quad (2.14)$$

Ordenando estos términos llegamos a:

$$\frac{\tau \Delta G_m^2}{T} = \exp\left\{\frac{\Delta F}{k_B T}\right\} \frac{K}{D_0 \bar{x}} \quad (2.15)$$

Tomando logaritmos y considerando que el factor $\frac{K}{D_0 \bar{x}}$ del segundo miembro de la ecuación (2.15) es constante con la temperatura, llegamos a la expresión:

$$\ln\left(\frac{\tau \Delta G_m^2}{T}\right) = \frac{\Delta F}{k_B T} + C \quad (2.16)$$

Bhadeshia [56] determinó el valor de $\Delta F/k_B = 2123$ K y, Lee *et al.* [159] obtuvieron distintos valores de C para distintos tipos de aleaciones, aplicando distintos tipos de modelos de nucleación. En el presente trabajo se ha considerado el valor de $C=3,833$ como el óptimo para calcular mediante la ecuación (2.16) el tiempo de incubación en aceros de contenido medio en carbono. En esta ecuación, los valores de energía libre para la nucleación, ΔG_m , a cada temperatura se obtienen al resolver la ecuación (1.12) para la composición química del acero estudiado. Estos resultados de energía libre se muestran en la Tabla 2.4

La validación experimental del tiempo de incubación así calculado se ha llevado a cabo para tres temperaturas de mantenimiento isotérmico (973 K, 913 K y 873K). Para cada una de ellas, se ha obtenido una primera aproximación experimental del tiempo de incubación a partir de ensayos dilatométricos. En la Figura 2.8 se representa como ejemplo la curva dilatométrica obtenida para el caso del isotérmico a temperatura de 873 K. Una vez determinado el rango de tiempos en el que se encontrará el tiempo de incubación, éste se concreta mediante sucesivas interrupciones por temple para diferentes tiempos de

mantenimiento isotérmico que oscilan entre t_1 y t_2 (Figura 2.8). La aparición de las primeras zonas de ferrita alotriomórfica en las microestructuras obtenidas por los sucesivos templees señalados, permitirá fijar el tiempo de incubación para cada temperatura de mantenimiento isotérmico ensayada.

Tabla 2.4

Cambio de energía libre para la nucleación en función de la temperatura

ΔG_m (J)	T (K)
-422	873
-331	893
-253	913
-181	933
-120	953
-68	973
-24	993

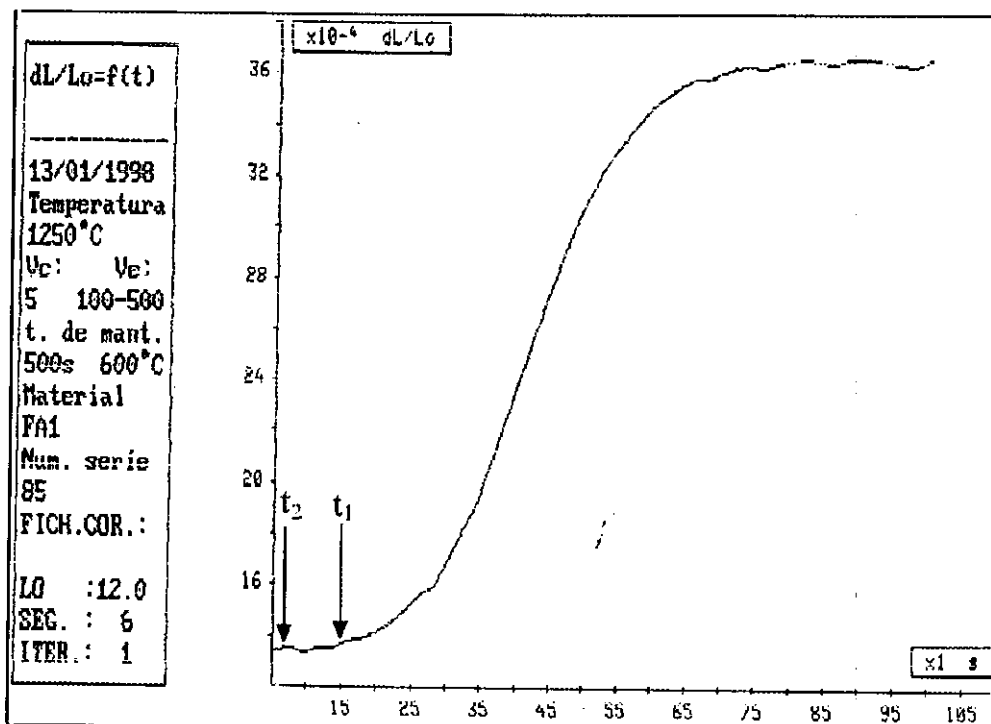


Figura 2.8: Curva dilatométrica para la determinación, en una primera aproximación, del tiempo de incubación a la temperatura de 873 K.

En la Figura 2.9 se representan los valores experimentales y calculados del tiempo de incubación de la ferrita para las tres temperaturas de descomposición isotérmica de la austenita seleccionadas. De esta figura se deduce que existe un gran acuerdo entre los resultados experimentales y los calculados teóricamente según la ecuación (2.16). Por lo tanto, puede considerarse que la teoría de nucleación clásica describe perfectamente los procesos de nucleación de ferrita alotriomórfica que tienen lugar por descomposición isotérmica de la austenita en el acero microaleado estudiado en este trabajo.

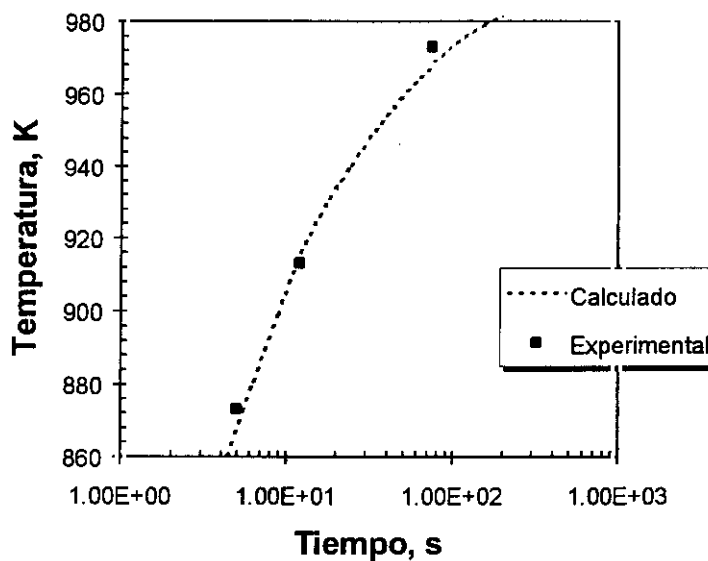


Figura 2.9: Tiempos de incubación calculados y experimentales.

2.3.2 Transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica superiores a A_{e1} . Efecto del soft-impingement

En la presente sección se va a estudiar la descomposición isotérmica de la austenita en ferrita en el rango de temperaturas en el cual esta transformación es la única que se produce.

De acuerdo con el diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 2.6, se puede dividir el rango de temperaturas donde tiene lugar la descomposición isotérmica de la austenita por mecanismos reconstructivos en dos partes bien diferenciadas. La primera de ellas corresponde a aquélla donde sólo tiene lugar la formación de ferrita, mientras que la segunda corresponde a la descomposición simultánea de ferrita y perlita. En esta segunda región la primera fase en formarse es siempre la ferrita, seguida de la nucleación de la perlita en la intercara austenita/ferrita, como se describirá más adelante.

Para el estudio de la transformación ferrítica en esta primera parte, donde sólo se forma ferrita como producto de la descomposición isotérmica de la austenita, el tratamiento cinético presentado en la sección 1.1.3.2 debe ser modificado, ya que en él se suponía que la austenita tenía una longitud semi-infinita desde la intercara del núcleo de ferrita recién formado, por lo que su composición para una distancia lo suficientemente alejada de la intercara no cambiaba con el tamaño del alotriomorfo. Las condiciones de contorno para un crecimiento controlado por la difusión permanecerían, por lo tanto, constantes; de ello se deduce que la composición de la ferrita también permanecería constante durante la transformación, no habiendo difusión dentro de la misma. Como ya se indicó en el capítulo anterior, la suposición de condiciones de frontera constantes no es válida para sistemas reales donde la austenita tiene una longitud finita, debido a que los frentes de difusión procedentes de distintas partículas que crecen desde distintos lugares del grano austenítico deben, eventualmente, interferir. Este proceso de interferencia se conoce como pinzamiento o 'soft-impingement' y provoca un cambio en las condiciones de frontera con el tiempo.

Aunque este proceso de pinzamiento consta de tres estadios, como se describió en la sección 1.1.4, ahora nos centraremos únicamente en los dos primeros. Durante el primero de ellos se puede considerar que la austenita tiene una longitud semi-infinita, permaneciendo las condiciones de intercara invariantes con el tiempo, y teniendo lugar el crecimiento de ferrita desde ambos lados del grano austenítico de forma parabólica. En este estadio, la concentración de carbono de la austenita lejos de la intercara es la misma que la concentración nominal de carbono del acero. Por otra parte, durante el segundo estadio, los

frentes de difusión de los alotriomorfos creciendo desde lados opuestos del grano austenítico se solapan, disminuyendo considerablemente la velocidad de crecimiento de la ferrita. Este efecto es el conocido como pinzamiento o soft-impingement.

En la Figura 2.10 se muestra un esquema de los perfiles de concentración de carbono en la austenita durante el proceso de soft-impingement. En este modelo se asume que la intercara α/γ se mueve en la dirección z normal al plano de la intercara, donde el grano de austenita tiene un tamaño finito en esa dirección a cuyo centro se denomina L . La posición de la intercara para cualquier tiempo t está definido por $z=Z$, empezando en $z=0$ para $t=0$. En este estado inicial, la concentración en carbono de la austenita se eleva para todos los puntos cercanos a la intercara, permaneciendo, sin embargo, constante en el centro del grano austenítico. La concentración de carbono de la ferrita ($x^{\alpha\gamma}$) se considera como cero, y $x^{\gamma\alpha}$ se refiere a la concentración de carbono bajo paraequilibrio en γ , ya que durante los dos primeros estadios descritos por Guilmour *et al.* [79] no se distribuye ningún elemento aleante sustitucional. El primer estadio se completa cuando $z=Z_1$ y el segundo cuando $z=Z_2$. Así, la posición de la intercara al principio del soft-impingement está definida por $z=Z_1$ y $t=t_1$. La concentración de carbono en esta fase inicial del soft-impingement descendería, de acuerdo con el perfil indicado en la Figura 2.10, desde un valor de $x^{\gamma\alpha}$ en la intercara ($z=Z_1$) hasta la concentración nominal \bar{x} en el centro del grano austenítico ($z=L$). Finalmente, cuando la intercara alcanza la posición $z=Z_2$ en el tiempo $t=t_2$ el contenido en carbono de la austenita es constante, desde la intercara al centro del grano, e igual a la concentración en carbono en la intercara α/γ ($x^{\gamma\alpha}$). Durante el primer estadio de crecimiento de ferrita, asumimos que los alotriomorfos crecen en las fronteras de grano sin interferir unos con otros, de forma que el semiespesor¹ del alotriomorfo puede ser calculado por una ley de crecimiento parabólico con el tiempo (ecuación (1.33)), con una constante de crecimiento obtenida al resolver numéricamente la ecuación (1.43) de la sección 1.1.3.2 del capítulo anterior.

De acuerdo con el balance de masas, al principio del soft-impingement, cuando la posición de la intercara es $z=Z_1$, el enriquecimiento en carbono de la austenita es igual a la cantidad

¹ En realidad, el alotriomorfo crece simultáneamente en los dos granos austeníticos vecinos, por eso al evaluar en un solo grano el crecimiento del alotriomorfo se debe hablar de semiespesor.

de carbono expulsada de la ferrita. El valor de $x^{\alpha\gamma}$ es tan pequeño que, a efectos prácticos, lo consideramos despreciable. Por lo tanto, de acuerdo con la Figura 2.10, el balance de masas está dado por [160]:

$$\frac{1}{2}(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})(L - Z_1) = \bar{x}Z_1 \quad (2.17)$$

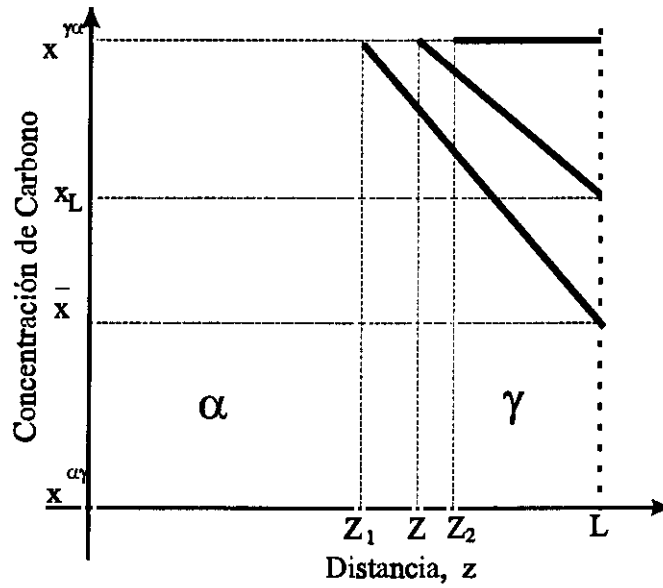


Figura 2.10: Diagrama que ilustra el proceso de soft-impingement descrito por Guilmour *et al.* [79].

Este balance de masas permite calcular la posición de la intercara $z=Z_1$,

$$Z_1 = \frac{L(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})}{(x^{\gamma\alpha} + \bar{x})} \quad (2.18)$$

Asimismo la posición de la intercara $z=Z_2$, cuando la actividad del carbono llega a ser uniforme, se puede calcular usando el balance de masas apropiado que se expresa como sigue:

$$Z_2 \bar{x} = (L - Z_2)(x^{\gamma\alpha} - \bar{x}) \quad (2.19)$$

$$Z_2 = L \left(1 - \frac{\bar{x}}{x^{\gamma\alpha}} \right) \quad (2.20)$$

Finalmente, para una posición de la intercara $z=Z$ ($Z_1 < Z < Z_2$) y de acuerdo con la Figura 2.10, el balance de masas durante el proceso de pinzamiento o soft-impingement se expresa a continuación:

$$\bar{x}Z = (L - Z) \frac{[(x^{\gamma\alpha} - \bar{x}) + (X_L - \bar{x})]}{2} \quad (2.21)$$

De donde puede deducirse la siguiente ecuación que permite obtener el enriquecimiento en carbono del centro del grano austenítico (X_L) como una función de la posición de la intercara ($z=Z$) durante el fenómeno de soft-impingement ($Z_1 < Z < Z_2$)

$$X_L = \frac{2L\bar{x} - x^{\gamma\alpha}(L - Z)}{L - Z} \quad (2.22)$$

El balance de carbono instantáneo a través de la intercara se puede expresar como sigue:

$$x^{\gamma\alpha} \frac{dZ}{dt} = -D \frac{dx}{dz} \quad (2.23)$$

donde $\frac{dx}{dz}$ representa el gradiente de carbono por delante de la intercara. La Figura 2.10 muestra que, en la posición $z=Z$, este gradiente puede expresarse por,

$$\frac{dx}{dz} = - \frac{x^{\gamma\alpha} - X_L}{L - Z} \quad (2.24)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.24), se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{2D(Z_2 - Z)}{(L - Z)^2} \quad (2.25)$$

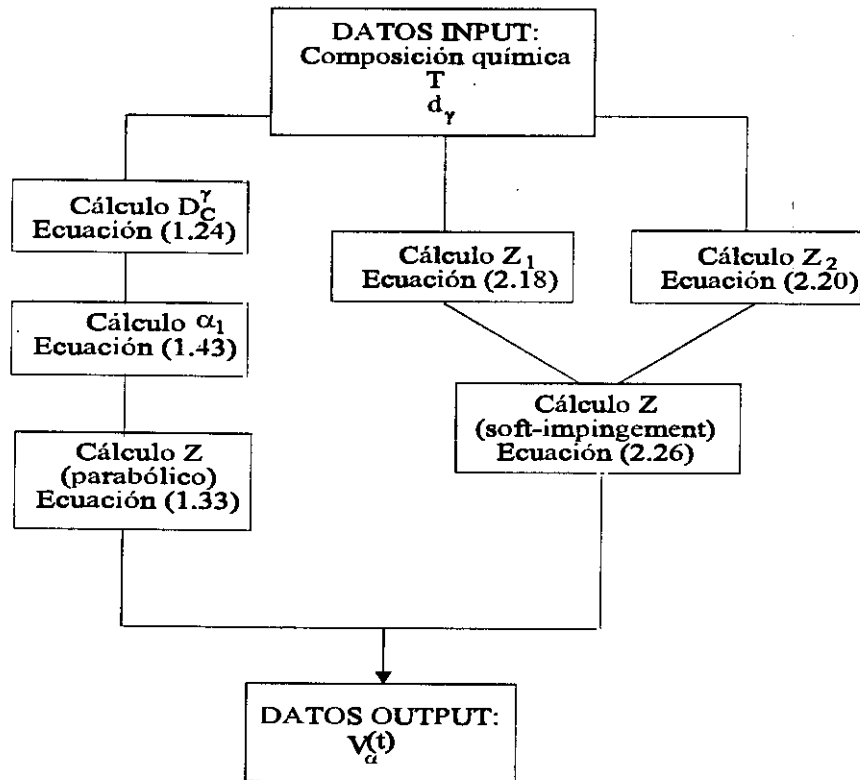
Integrando la ecuación anterior, se puede obtener una expresión para el tiempo que transcurre desde que comienza el soft-impingement hasta que finaliza la transformación ferrítica.

$$t = \frac{1}{2D} \left\{ \frac{1}{2} [Z_1^2 - Z^2] + [2K + Z_2] \cdot [Z - Z_1] - K^2 \ln \left[\frac{Z_2 - Z}{Z_2 - Z_1} \right] \right\} \quad (2.26)$$

con $K = L \frac{\bar{x}}{x^{\gamma\alpha}}$

Con esto se completa la formulación matemática para modelizar la transformación isotérmica de la austenita en ferrita alotriomórfica a temperaturas superiores a Ae_1 , para las cuales ésta se desarrolla en tres etapas: un proceso de nucleación (ecuación (2.16)), un proceso de crecimiento parabólico sin pinzamiento (ecuación (1.33)) y un proceso final de crecimiento con pinzamiento o soft-impingement (ecuación (2.26)).

En el Esquema 1 que figura a continuación se representa el diagrama de flujo correspondiente al programa informático empleado para calcular la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica (V_α) formada isotérmicamente a temperaturas superiores a Ae_1 . En este esquema queda patente la importancia del modelo al ser capaz de predecir la fracción de volumen V_α a partir únicamente de tres datos “input” que son previamente conocidos: la composición química del acero, la temperatura de mantenimiento isotérmico y el tamaño de grano austenítico.



Esquema 1: Diagrama de flujo para el cálculo de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica a temperaturas superiores a Ae_1

2.3.3 Resultados y validación experimental del modelo de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica superiores a Ae_1

2.3.3.1 Efecto del tamaño de grano austenítico;

Como se ha comentado anteriormente, y discutido más profundamente en la sección 1.1.2, la ferrita alotriomórfica nuclea en el límite de grano austenítico; más concretamente en aquellos lugares donde, a una temperatura isotérmica dada, se producen fluctuaciones en la composición química. Ahora bien, la evolución del tamaño del embrión formado en cada posible lugar de nucleación, es independiente del número total de embriones; con lo cual,

la formación de un núcleo crítico no se verá afectada por la disminución de los posibles lugares de nucleación que conlleva el crecimiento de grano.

A medida que el grano austenítico es más grande disminuye su superficie de límite de grano, con lo que los posibles lugares para la nucleación, y en consecuencia el número de núcleos críticos, disminuirá en comparación con lo que ocurre para un grano pequeño. Al disminuir, por tanto, el número de alotriomorfos se retrasa la cinética de crecimiento de ferrita en comparación con lo que ocurre en un grano austenítico pequeño. Sin embargo, la fracción final de ferrita que se alcance durante la descomposición isotérmica y reconstructiva de la austenita será función únicamente de la composición química del mismo, es decir de su diagrama de equilibrio.

En este modelo, representado en el esquema de la Figura 2.10, la formación de ferrita se parará al alcanzar la intercara la posición $z=Z_2$, es decir, cuando la austenita tenga una concentración de carbono igual a la de la intercara, la cual, recordemos, viene dada por la línea Ae_3 . Con un grano austenítico fino se debe producir un rápido enriquecimiento de carbono en el centro de dicho grano. Sin embargo, el grano austenítico grande, al ralentizar el proceso de crecimiento de ferrita, también ralentizará el proceso de enriquecimiento en carbono del centro del grano austenítico; es decir, el proceso de solapamiento de frentes de carbono creciendo desde lugares opuestos del grano austenítico. Para ilustrar estos efectos del tamaño de grano austenítico, se han realizado los cálculos sobre el acero estudiado [161] a una de las temperatura de mantenimiento isotérmico ensayadas (973 K) y para dos tamaños de grano austenítico (11 μm y 76 μm). Para estos cálculos, durante la etapa de crecimiento parabólico, la posición de la intercara Z viene determinada por la ecuación (1.33), hasta que alcanza el valor de Z_1 . A partir de la composición química del acero y del conocimiento del coeficiente de difusión del carbono en la austenita (D_C^γ) a la temperatura de ensayo (ecuación (1.24)), se determina la constante de crecimiento parabólica (α_1) mediante la ecuación (1.43). Estos parámetros permiten conocer la evolución del alotriomorfo durante esta etapa de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. Durante la etapa final, cuando se produce el fenómeno de soft-impingement, la posición de la intercara con el tiempo se deduce de la ecuación (2.26) y, el enriquecimiento en carbono del centro del grano

austenítico, de la ecuación (2.22). En la Tabla 2.5 se presentan los valores de los parámetros D_C^γ , α_I y Z_I determinados en estos cálculos.

Tabla 2.5

Valores de D_C^γ , α_I y Z_I a la temperatura de mantenimiento isotérmico de 973 K para los dos tamaños de grano estudiados

	Grano de 11 μm	Grano de 76 μm
D_C^γ (m s^{-1})	$3,89 \times 10^{-13}$	
α_I ($\text{m s}^{-1/2}$)	$2,88 \times 10^{-7}$	
Z_I (m)	$0,97 \times 10^{-6}$	$6,73 \times 10^{-6}$

Este modelo corresponde a una situación en la cual la ferrita alotriomórfica crece unidireccionalmente en la dirección del eje z . Por lo tanto, suponiendo el grano austenítico de semi-espesor L (Figura 2.10), la fracción de ferrita (V_α) formada puede ser aproximada por la ecuación:

$$V_\alpha = \frac{Z}{L} \quad (2.27)$$

En la Figura 2.11(a) se representan las gráficas de variación de la concentración de carbono en el centro del grano austenítico, en función del tiempo de mantenimiento isotérmico a 973 K, para los dos tamaños de grano señalados. En dicha figura se observa perfectamente el principio del pinzamiento para el caso de un grano austenítico grande (76 μm), ya que la concentración en el centro del grano empieza a elevarse sobre la concentración nominal. En el caso de un grano austenítico pequeño (11 μm) el pinzamiento de los frentes de difusión de carbono se produce igualmente, pero al ser el grano pequeño, ocurre mucho antes que para el caso del grano austenítico grande.

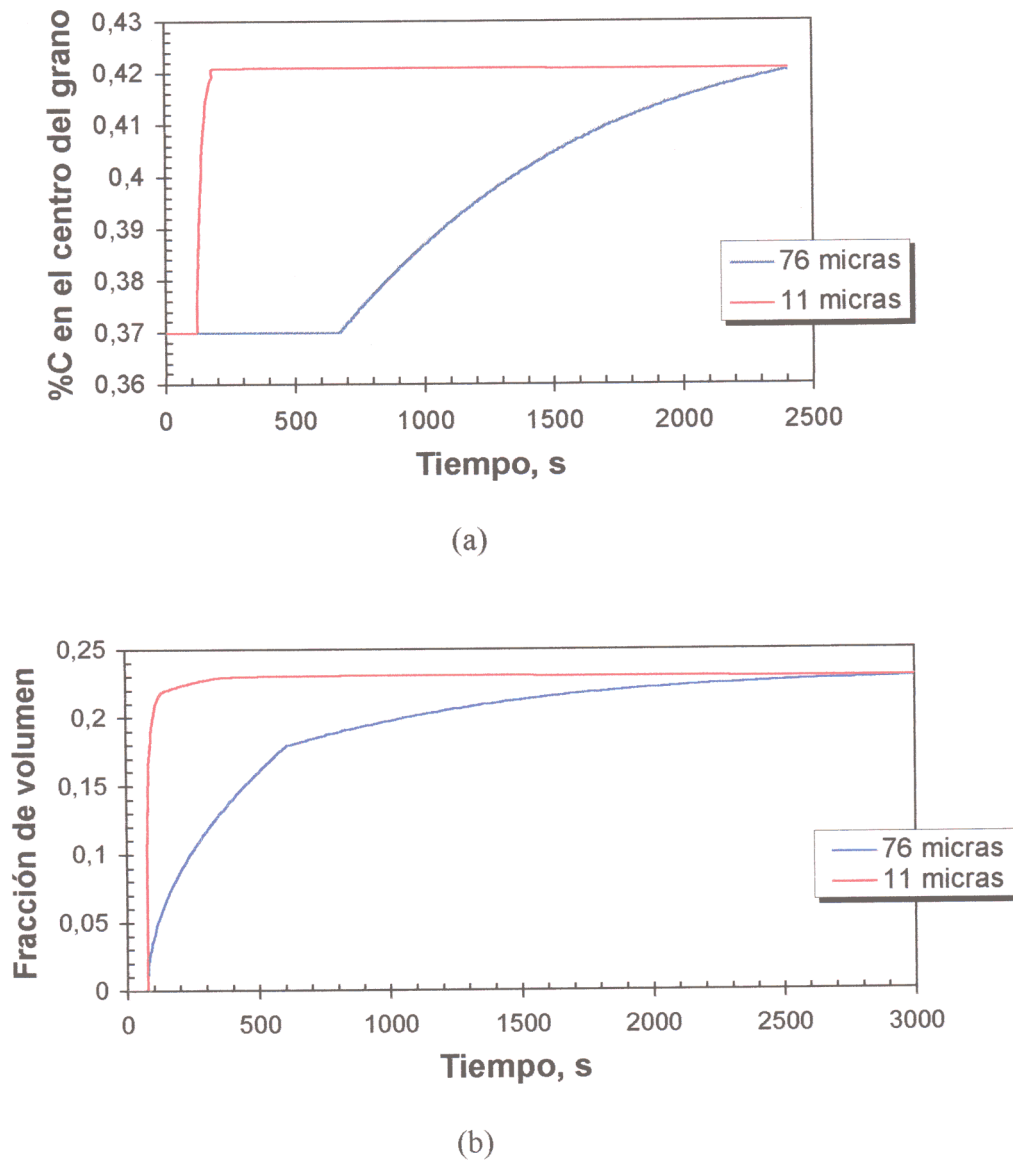


Figura 2.11: Influencia del tamaño de grano austenítico sobre el enriquecimiento en carbono del centro del mismo (a) y sobre la cinética de crecimiento de ferrita (b).

En la Figura 2.11(b) se representa la influencia del tamaño de grano austenítico sobre la cinética de crecimiento de la ferrita alotriomórfica en el acero estudiado, empleándose los dos tamaños de grano extremos ya citados. El tiempo en que se alcanza la fracción final de ferrita alotriomórfica en el caso del tamaño de grano pequeño es mucho menor que en el segundo caso, donde además se aprecia perfectamente el cambio en la cinética de crecimiento producido por el fenómeno de soft-impingement en el entorno de 600

segundos de mantenimiento isotérmico a la temperatura de 973 K. Cuando se produce el fenómeno de pinzamiento, se ralentiza el crecimiento de ferrita pues disminuye el gradiente de carbono en la austenita, que es la fuerza motriz del crecimiento de la ferrita.

En las Figuras 2.12 y 2.13 se representan las variaciones de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica suponiendo que ésta crece bajo una ley parabólica con el tiempo (es decir, que las condiciones de contorno para el crecimiento de la ferrita permanecen constantes con el tiempo, no existiendo un enriquecimiento del centro de grano austenítico), frente al supuesto en el cual el grano austenítico tiene una longitud finita, por lo tanto, que existe un enriquecimiento en carbono del centro del mismo y las condiciones de contorno son variables (pinzamiento del crecimiento de ferrita o crecimiento bajo soft-impingement). Mientras que en la Figura 2.12 se representan dichas curvas para el acero estudiado con un tamaño de grano austenítico de 11 μm , en la Figura 2.13 se han representado las del grano de 76 μm . Junto a las curvas teóricas de crecimiento parabólico y crecimiento pinzado, en estas figuras se han representado también las fracciones de volumen de ferrita formadas a la temperatura de ensayo de 973 K, obtenidas experimentalmente mediante numerosos tratamientos isotérmicos a dicha temperatura, efectuados a diferentes tiempos de mantenimiento. Como se ha señalado en otras ocasiones, inmediatamente después de cada uno de estos mantenimientos isotérmicos, se procede a congelar la transformación en el tiempo, sometiendo a las probetas a temple de alta velocidad, y se analizan las microestructuras resultantes. En este sentido, en las Figuras 2.14 y 2.15 se muestran algunos ejemplos de las microestructuras sobre las que se han obtenido los resultados de fracción de volumen de ferrita representados en las Figuras 2.12 y 2.13. Estas figuras muestran un excelente acuerdo entre los resultados teóricos obtenidos en este acero por crecimiento pinzado por soft-impingement y los experimentales. Asimismo, de los resultados de ambas figuras se desprende que no se debe aceptar la suposición de grano austenítico semi-infinito en la modelización del crecimiento de ferrita alotriomórfica en aceros de contenido medio en carbono.

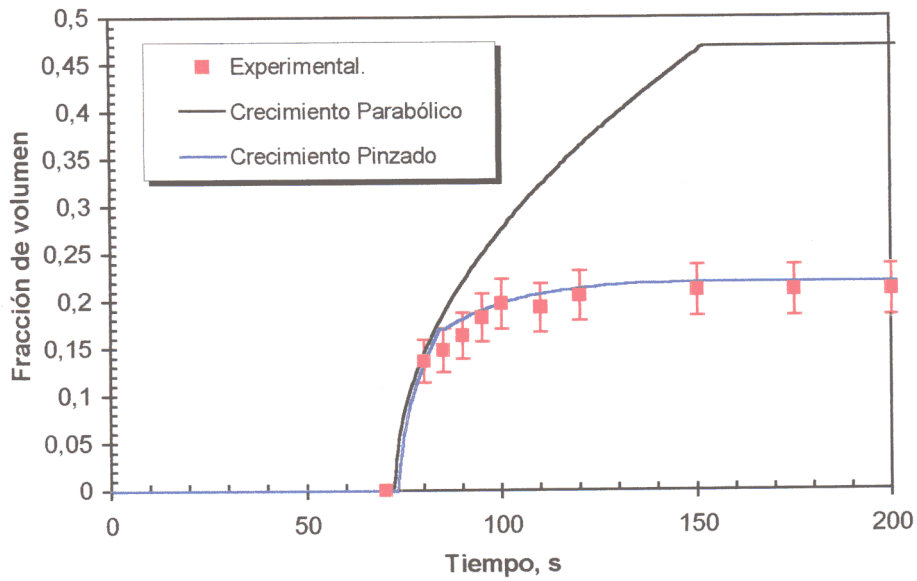


Figura 2.12: Evolución de la fracción de volumen de ferrita con el tiempo para la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 11 μm

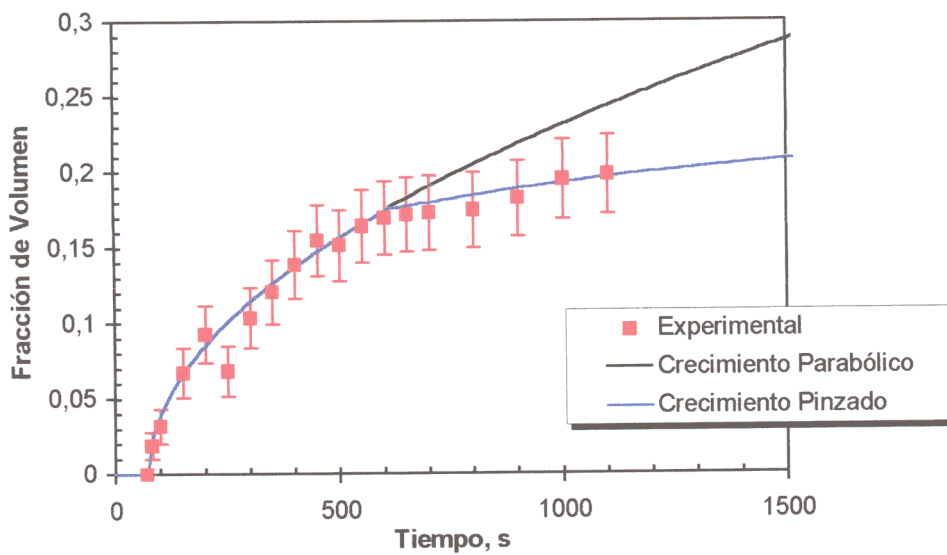
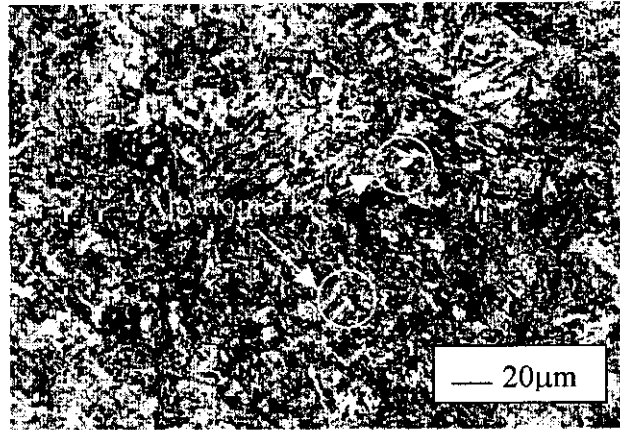
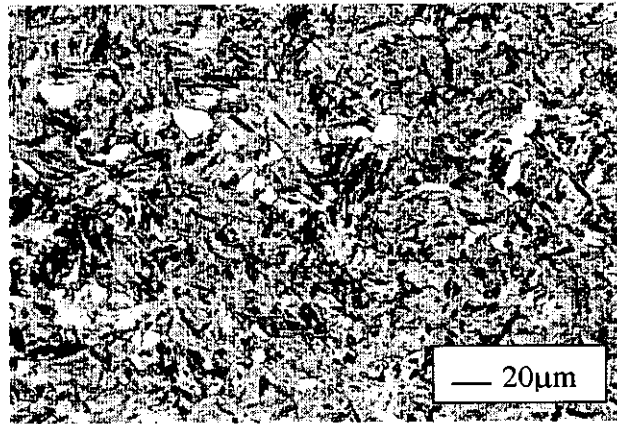


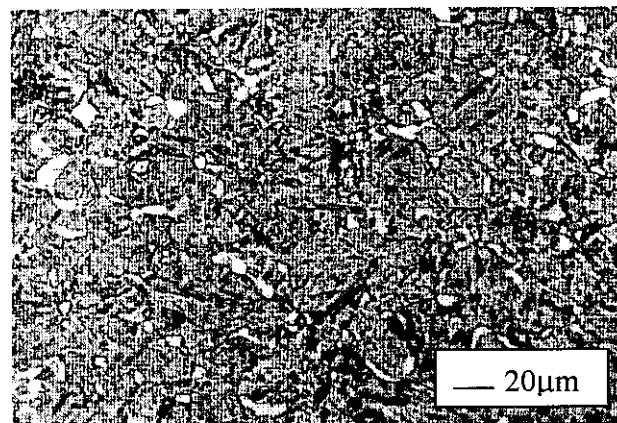
Figura 2.13: Evolución de la fracción de volumen de ferrita con el tiempo para la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 76 μm



(a)

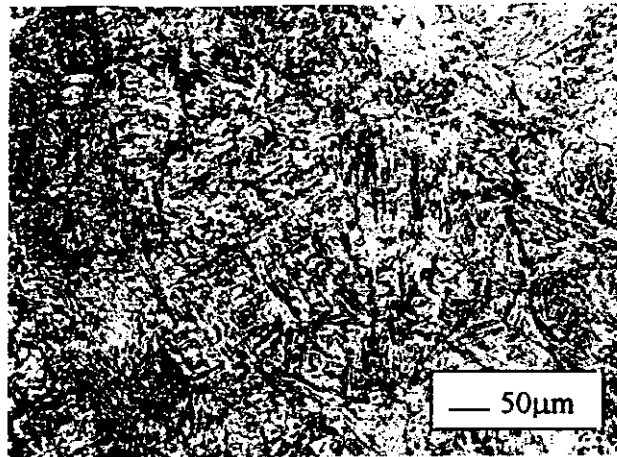


(b)



(c)

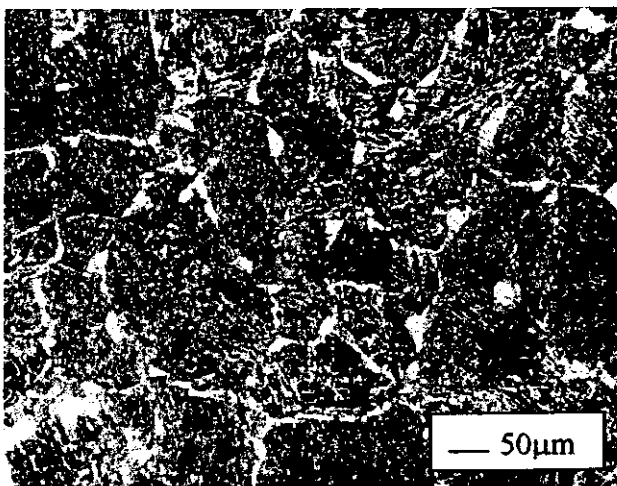
Figura 2.14: Microestructuras resultantes de la descomposición isotérmica a 973 K de la austenita de un tamaño de grano de 11 μm durante (a) 80 s, (b) 275 s y (c) 600 s



(a)



(b)



(c)

Figura 2.15: Microestructuras resultantes de la descomposición isotérmica a 973 K de la austenita de un tamaño de grano de 76 μm durante (a) 80 s, (b) 300 s y (c) 1000 s

2.3.4 Transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica menores que Ae_1

La teoría básica de transformación empleada para describir la cinética general de transformaciones de fase fue formalizada por Johnson y Mehl [20-162] y Avrami [21-163] en la década de los treinta y cuarenta. El punto de partida son los conceptos de nucleación introducidos en la sección 1.1.2, acerca de las fluctuaciones de heterofase en la fase matriz que provocan la aparición de núcleos de la nueva fase producto. Existe un radio crítico r^* de forma que aquellos núcleos de tamaño $r < r^*$ se disolverán en la fase matriz, mientras que aquéllos con un tamaño $r > r^*$ continuarán creciendo hasta que formen partículas o granos de la nueva fase. Avrami llamó a los lugares donde podía aparecer la nueva fase (es decir, inclusiones, defectos, uniones de fronteras de grano, etc...) “núcleos germen”. La proporción de núcleos que se activan en su crecimiento a un valor más alto que el radio crítico los llamó “núcleos en crecimiento” o granos de la nueva fase, de forma que al aumentar estos últimos decrece la densidad de los núcleos germen. Avrami consideró que la variación de la velocidad de nucleación es función de los núcleos germen.

Con estos principios podemos considerar una nueva fase, α , nucleando en el límite de grano de una fase existente, γ , a una velocidad de nucleación constante por unidad de área de frontera de grano austenítico, I_α , y creciendo isotrópicamente con una constante de crecimiento parabólico, α_1 . Para determinar la evolución de la fracción de volumen de α formada, vamos a considerar una serie de planos paralelos a la frontera de grano, espaciados una distancia Δy . Si la altura de la partícula creciendo excede la distancia y que separa un plano de la frontera, entonces se puede determinar el área de la intersección de ese plano con la partícula (Figura 2.16). El total de las áreas de intersección con el mismo plano de todas las partículas que están creciendo simultáneamente se conoce como el *área extendida* de transformación sobre ese plano.

Reed [42] observó experimentalmente cómo los alotriomorfos crecen más rápidamente a lo largo de la frontera del grano austenítico que hacia dentro del mismo, llegando a medir una relación entre estas dos velocidades y concluyendo que la velocidad de crecimiento a lo largo del grano es tres veces superior a la de crecimiento hacia el interior. En base a estas

observaciones experimentales, parece razonable considerar el crecimiento parabólico de una partícula de ferrita con una geometría cilíndrica y una relación de forma (radio frente a longitud) de $\eta_\alpha=3$, que nuclea tras un el tiempo de incubación τ sobre la frontera de grano. La longitud q_α de dicha partícula creciendo unidireccionalmente durante un tiempo t en la dirección perpendicular a la frontera, se expresa como:

$$q_\alpha = \alpha_1(t - \tau)^{1/2} \quad (2.28)$$

El radio de la partícula cilíndrica de ferrita vendrá dado por

$$r_\alpha = \eta_\alpha \alpha_1(t - \tau)^{1/2} \quad (2.29)$$

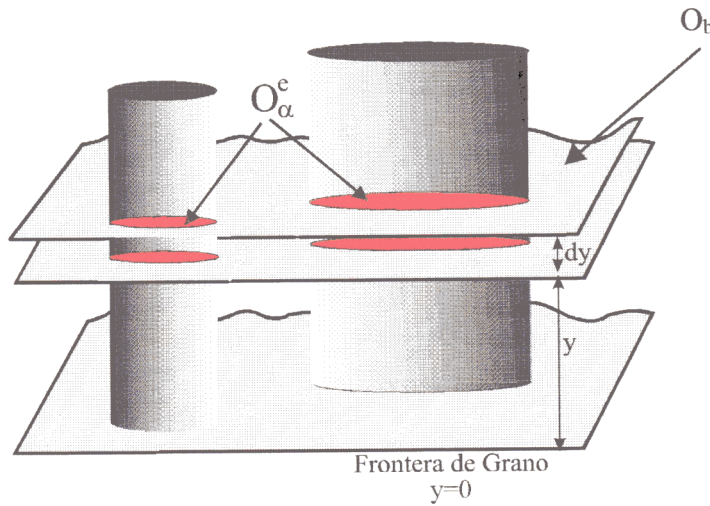


Figura 2.16: Ilustración esquemática de partículas cilíndricas creciendo unidireccionalmente desde la frontera de grano e intersectando a planos paralelos a una distancia y de la frontera.

El efecto de la nucleación y crecimiento de partículas sobre el área extendida es el producto del área de intersección (πr_α^2) de las partículas con el plano de área O_b , por la velocidad con la que nuclean ($O_b I_\alpha$).

Matemáticamente, este cambio producido en el área extendida debido a un cilindro nucleado en un tiempo entre τ y $\tau+d\tau$ se puede expresar para $q_\alpha > y$ como [157]

$$dO_\alpha^e = \pi O_b I_\alpha \eta_\alpha^2 \alpha_1^2 (t - \tau) d\tau \quad (2.30)$$

En el caso contrario, cuando $q_\alpha < y$, $dO_\alpha^e = 0$.

Asumiendo que la velocidad de nucleación es constante, sólo los alotriomorfos nucleados para tiempos de incubación $\tau > (y/\alpha_1)^2$ pueden contribuir al área extendida y , si τ tiene un valor menor que $(y/\alpha_1)^2$, entonces el alotriomorfo no tiene suficiente tiempo para recorrer la distancia (y) para llegar al plano arbitrario (O_b). El total del área extendida está dado por:

$$O_\alpha^e = \int_0^{t-(y/\alpha_1)^2} (\eta_\alpha \alpha_1)^2 \pi O_b I_\alpha (t - \tau) d\tau = \frac{\pi}{2} O_b I_\alpha \eta_\alpha^2 \alpha_1^2 t^2 (1 - \phi^4) \quad (2.31)$$

donde $\phi = \frac{y}{\alpha_1 t^{1/2}}$ corresponde a la relación entre la distancia al plano arbitrario y la

longitud del alotriomorfo para un tiempo t . El área final real producto de todas las intersecciones de partículas (O_α) evidentemente será mas pequeña que el área O_b , ya que físicamente las partículas no pueden intersectar en su crecimiento. La relación entre el área extendida y el área real viene dada por [157]:

$$\frac{O_\alpha^e}{O_b} = -\ln \left\{ 1 - \frac{O_\alpha}{O_b} \right\} \quad (2.32)$$

Si asumimos que no hay interferencia física entre las partículas que emanan de una frontera de grano con otras que lo hacen desde otra, entonces el volumen de α originado desde una

frontera, $V_{\alpha,b}$, se puede calcular integrando el área real (O_α) sobre todos los planos y desde cero al infinito (de $\phi=0$ a $\phi=1$)¹. Entonces,

$$V_{\alpha,b} = 2q_\alpha O_\alpha = 2O_b \alpha_1 t^{1/2} \left[\int_0^1 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} I_\alpha \eta_\alpha^2 \alpha_1^2 t^2 (1 - \phi^4) \right\} d\phi \right] \quad (2.33)$$

donde la integral anterior que varía entre 0 y 1 y cuyo significado físico responde a la nucleación de alotriomorfos, se denomina:

$$f\{\eta_\alpha \alpha_1, I_\alpha, t\} = \int_0^1 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} I_\alpha \eta_\alpha^2 \alpha_1^2 t^2 (1 - \phi^4) \right\} d\phi \quad (2.34)$$

La expresión (2.33) nos indica el volumen de ferrita alotriomórfica formada a lo largo de un plano de la frontera de grano austenítico. Considerando, como ya se indicó anteriormente, una forma de tetrakaidecahedrum para el grano austenítico, a continuación se describe el desarrollo matemático para determinar el volumen de ferrita formado en todo el grano austenítico. Así, si el área total de la frontera de grano es $O_B = \Sigma O_b$, sustituyendo O_B por O_b en la ecuación de arriba, se obtendría el volumen extendido transformado total. Si V es el volumen total del grano austenítico y S_V es la superficie de límite de grano austenítico por unidad de volumen, entonces:

$$\frac{V_\alpha^e}{V} = \frac{V_{\alpha,b} S_V}{O_b} \quad (2.35)$$

El valor de S_V [154] se puede expresar en función del diámetro medio del grano austenítico, como:

$$S_V = \frac{3,35}{d_\gamma} \quad (2.36)$$

¹ Esto supone que la partícula sólo crece desde un lado de la frontera. En algunos casos (como la ferrita alotriomórfica), la partícula puede crecer desde ambos lados, por lo tanto, si la integración sobre y se realiza desde $-\infty$ hasta $+\infty$, se induce un factor 2 antes del término O_b en la ecuación (2.33).

En este punto es necesario considerar la sobrestimación que se produciría en el cálculo de volumen de ferrita alotriomórfica por el efecto denominado de “núcleos fantasma”. En efecto, al sustituir O_B por O_b , se están sumando las contribuciones al volumen de ferrita de los alotriomorfos que crecen desde todas las caras del grano. Luego puede ocurrir, que un cilindro nucleado en una determinada cara del grano austenítico ocupe un volumen dentro de él ya ocupado previamente por otro cilindro nucleado en alguna cara vecina. Para evitar esta sobrestimación del volumen de ferrita formada, se sigue un razonamiento paralelo al expresado en la ecuación (2.32) para superficies, y el volumen real de ferrita formado se expresa a partir de la siguiente ecuación. Como es evidente, en esta ecuación es necesario introducir un factor corrector para indicar que, en estos aceros, sólo una fracción φ del volumen total del grano austenítico se transformará en ferrita:

$$V_\alpha^v = \varphi V \left[1 - \exp \left\{ - \frac{V_\alpha^e}{V} \right\} \right] \quad (2.37)$$

donde φ es la fracción de volumen de equilibrio de ferrita. El término φ puede ser estimado a partir del diagrama de equilibrio y tiene el valor dado por:

$$\varphi = \frac{\left(\frac{x^{\gamma\theta} - \bar{x}}{x^{\gamma\alpha} - \bar{x}} \right)}{\quad} \quad (2.38)$$

Por lo tanto, la fracción de volumen total de ferrita alotriomórfica es:

$$V_\alpha = \frac{V_\alpha^v}{\varphi V} = 1 - \exp \{ - 2S_\gamma \alpha_1 t^{1/2} f \{ \eta_\alpha \alpha_1, I_\alpha, t \} \} \quad (2.39)$$

Cuando la velocidad de nucleación, I_α , es muy grande, o el tiempo de mantenimiento isotérmico t muy elevado, entonces, según (2.34), $f \{ \eta_\alpha \alpha_1, I_\alpha, t \} \rightarrow 1$. Esto significaría que la nucleación de alotriomorfos ha finalizado al producirse la saturación de todos los lugares de nucleación en la frontera del grano austenítico. En este caso límite, la ecuación (2.39) se simplifica a una ecuación gobernada sólo por la constante de crecimiento parabólico:

$$V_{\alpha} = 1 - \exp\{-2S_v\alpha_1 t^{1/2}\} \quad (2.40)$$

Estas ecuaciones permiten calcular la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica nucleada en los límites de grano de una matriz austenítica, cuando cada alotriomorfo se desarrolla con una velocidad de nucleación y crecimiento constante.

2.3.5 Resultados y validación experimental del modelo de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero para temperaturas de descomposición isotérmica menores que Ae_1

2.3.5.1 Efecto del tamaño de grano austenítico

En este apartado se estudia la influencia que tiene el grano austenítico en la cinética de transformación de la ferrita alotriomórfica durante la descomposición isotérmica de la austenita a temperaturas inferiores a Ae_1 . De acuerdo con el resultado del punto crítico Ae_1 de este acero previamente señalado, para este estudio se ha elegido una temperatura de 913 K y, como anteriormente, los dos tamaños de grano utilizados son de 11 μm y 76 μm . En la Figura 2.17 se representa la evolución con el tiempo de mantenimiento isotérmico de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica, formada para los dos tamaños de grano seleccionados, a partir de las ecuaciones (2.36) y (2.39). Los datos más representativos para el cálculo se muestran en la Tabla 2.6.

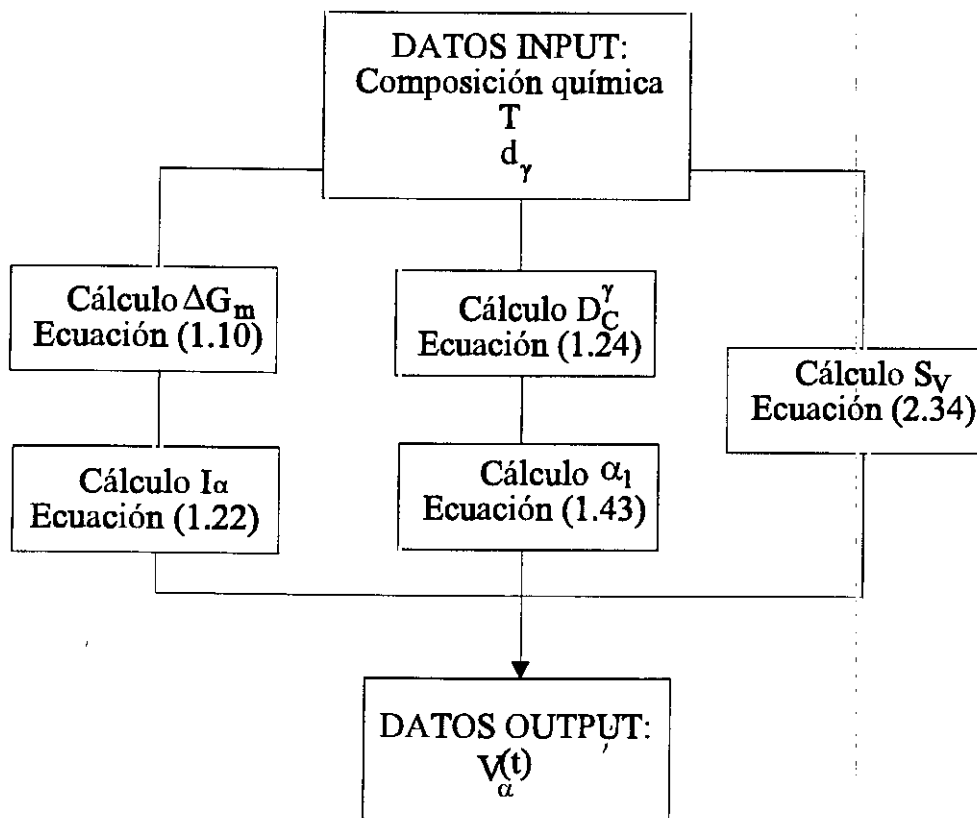
En esta tabla, el parámetro α_1 está calculado a partir de la ecuación (1.43), I_{α} a partir de la ecuación (1.22) y los datos de la Tabla 2.3. Asimismo, para el cálculo de I_{α} se ha considerado el valor de Q propuesto por Reed [42] ($Q = 240 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$) y el valor de la energía libre crítica para la nucleación, G^* , viene dada por $G^* = \sigma^3 / \Delta G_v^2$. En esta expresión σ (energía interfacial alotriomorfo – austenita) tiene un valor de 0,05 (J m^{-2}) e

ΔG_V (cambio de energía libre para la nucleación por unidad de volumen) está relacionado con ΔG_m a través de la ecuación (1.21).

Tabla 2.6

Parámetros más característicos en el cálculo de la evolución de la fracción de volumen de ferrita con el tiempo

T (K)	ΔG_V (kJ m ⁻³)	D_C^γ (m ² s ⁻¹)	S_V (m ⁻¹)	α_I (m s ^{-1/2})	I_α (m ⁻² s ⁻¹)
913	-354,2 10 ²	1,20 10 ⁻¹³	11 $\mu\text{m} \Rightarrow 3,01 \cdot 10^5$	4,85 10 ⁻⁷	2,78 10 ⁹
873	-590,8 10 ²	5,02 10 ⁻¹⁴	76 $\mu\text{m} \Rightarrow 4,41 \cdot 10^4$	4,76 10 ⁻⁷	6,32 10 ⁸



Esquema 2: Diagrama de flujo para el cálculo de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica a temperaturas inferiores a Ae_I .

En el Esquema 2 se representa el diagrama de flujo del programa informático desarrollado para calcular la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica (V_α) formada durante la descomposición isotérmica de la austenita a temperaturas inferiores a A_{e1} . Como ya se señaló anteriormente, en este diagrama en los datos “input” únicamente figuran la composición química del acero, la temperatura de mantenimiento isotérmico (T) y el diámetro de grano austenítico (d_γ), todos ellos evidentemente conocidos.

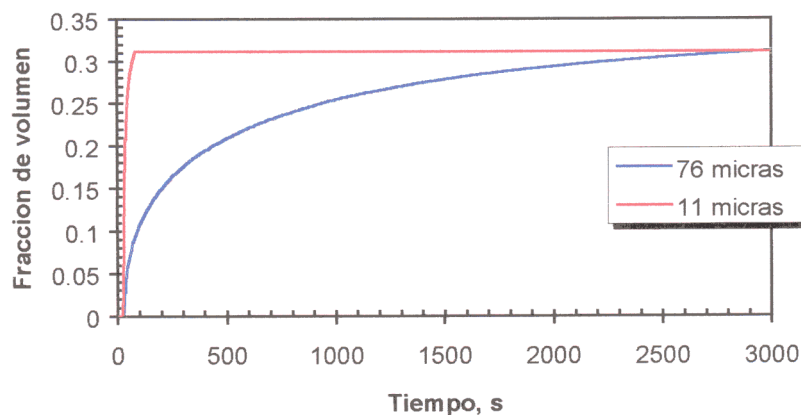


Figure 2.17: Cinética de la transformación ferrítica durante la descomposición isotérmica a $T=913$ K de la austenita con dos tamaños de grano extremos.

Como ya había sido comentado en la sección 2.3.3, y queda reflejado claramente en la Figura 2.17, el único efecto que produce el tamaño de grano sobre la descomposición de la austenita es ralentizar la cinética de crecimiento de la ferrita. Al igual que el caso discutido anteriormente, para $T=973$ K las fracciones finales de la transformación no se ven afectadas por el tamaño de grano, sino que dependen del diagrama de equilibrio del acero.

2.3.5.2 Efecto de la temperatura de descomposición isotérmica

En la presente sección se va a estudiar el efecto que distintas temperaturas de descomposición isotérmica, siempre por debajo de A_{e1} , tienen sobre la transformación de la austenita en ferrita alotriomórfica. Para ello hemos seleccionado en este acero las

temperaturas de 913 K y 873 K. Al disminuir la temperatura de descomposición isotérmica, la constante de crecimiento parabólico, como se recoge en la ecuación (1.34) de forma aproximada y en la ecuación (1.43) de forma exacta, disminuye su valor. Esto es consecuencia de la disminución del coeficiente de difusión de carbono con la temperatura, ya que aunque aumente la concentración de carbono en la intercara austenita – ferrita, y por lo tanto el gradiente de carbono dentro de la misma, la difusión de carbono es más susceptible a la disminución de la movilidad del mismo con la temperatura que a dicho aumento de gradiente.

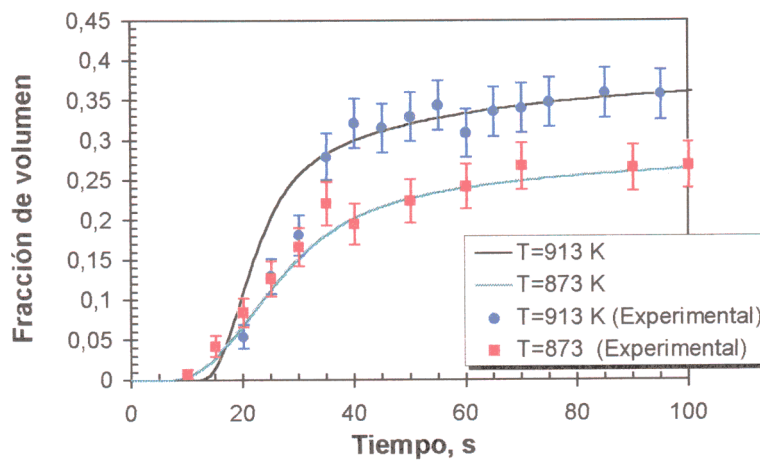


Figura 2.18: Evolución de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica para el caso de un grano austenítico de 11 μm .

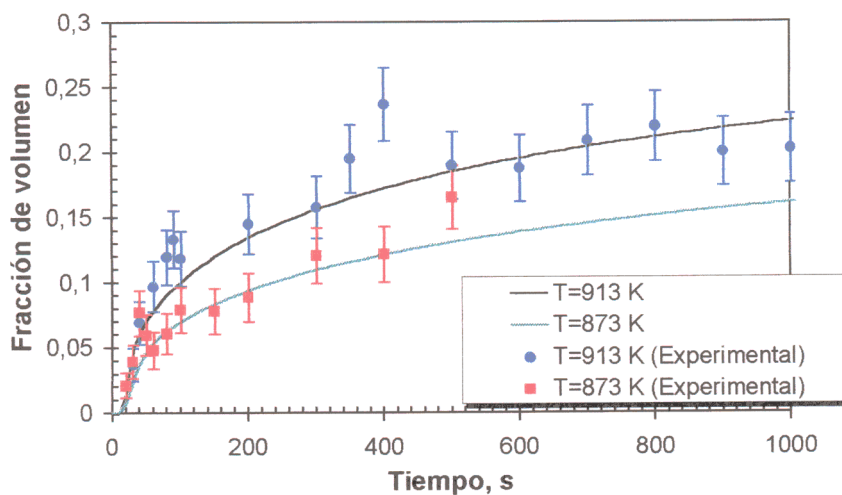


Figura 2.19: Variación de la cinética de crecimiento de ferrita con la temperatura de descomposición isotérmica para el caso de un tamaño de grano austenítico de 76 μm .

En las Figuras 2.18 y 2.19 se presentan, respectivamente, los resultados obtenidos para la descomposición isotérmica del acero estudiado con tamaños de grano de $11\text{ }\mu\text{m}$ y $76\text{ }\mu\text{m}$, a las dos temperaturas seleccionadas. Con respecto al caso de tamaño de grano pequeño, Figura 2.18, los resultados obtenidos son similares a los del tamaño de grano grande en cuanto a la tendencia en la evolución de la transformación; sin embargo, como ya se citó en el apartado anterior, la cinética de la transformación es mucho más rápida para el tamaño de grano pequeño, alcanzándose las fracciones de equilibrio con más rapidez.

En esta la Figura 2.18 se observa también que el tiempo de incubación a $T=873\text{ K}$ es menor que a $T=913\text{ K}$. Este fenómeno es consecuencia del valor de la energía libre que tiene la austenita a la temperatura $T=873\text{ K}$ en comparación con la que tiene a $T=913\text{ K}$ (Tabla 2.6). Para la primera temperatura, al estar más alejada de la temperatura A_{e3} , el subenfriamiento es mayor, favoreciéndose de esta manera las fluctuaciones que darán lugar a un núcleo crítico, y por tanto, el tiempo de incubación será menor.

Superpuestas a las curvas teóricas, en las Figuras 2.18 y 2.19 se han representado también los resultados experimentales obtenidos a partir de ensayos en los que el tratamiento isotérmico es interrumpido por temple a diferentes tiempos de mantenimiento. A continuación se analizan las microestructuras obtenidos en las probetas templadas a alta velocidad. La cuantificación de las fracciones de volumen de ferrita alotriomórfica formada durante el mantenimiento isotérmico, antes de la interrupción por temple, se evalúan de acuerdo con los procedimientos descritos en las secciones 2.1.5 y 2.1.6.

Al igual que en el caso de una temperatura $T=913\text{ K}$ (Figura 2.17), las fracciones de volumen de ferrita alotriomórfica finales formadas durante la descomposición isotérmica del acero a $T=873\text{ K}$ que se muestran en la gráfica de la Figura 2.20, son independientes del tamaño de grano austenítico y, por tanto, exactamente iguales para $11\text{ }\mu\text{m}$ y $76\text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, si se compara el valor final de la fracción de volumen de ferrita en las Figuras 2.17 y 2.20, se puede apreciar que, para el caso de una temperatura de mantenimiento isotérmico de 873 K , la fracción de volumen final alcanzada es menor que para 913 K . Este fenómeno es consecuencia de la menor difusividad del carbono en la austenita a 873 K , lo que provoca una acumulación de carbono en la intercara austenita-ferrita. Asimismo, este

fenómeno favorece la nucleación de perlita sobre dicha intercara, lo que provoca una disminución de la cantidad de ferrita alotriomórfica transformada.

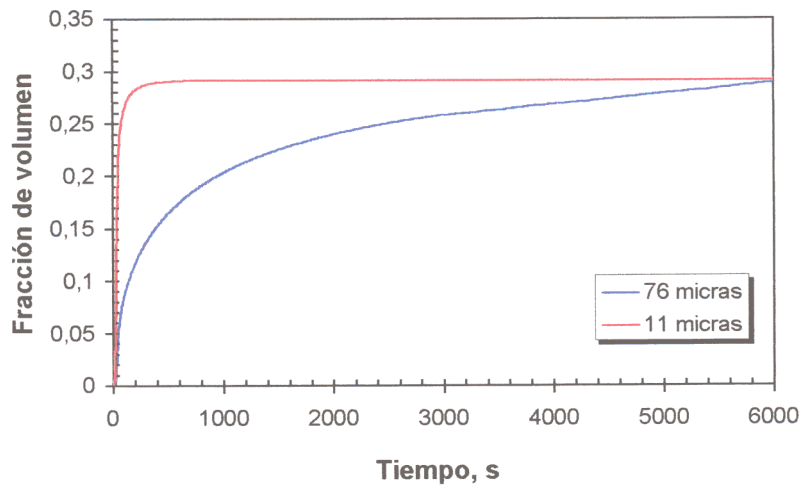


Figura 2.20: Evolución de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica durante la descomposición isotérmica a 873 K para los tamaños de grano de 76 y 11 μm .

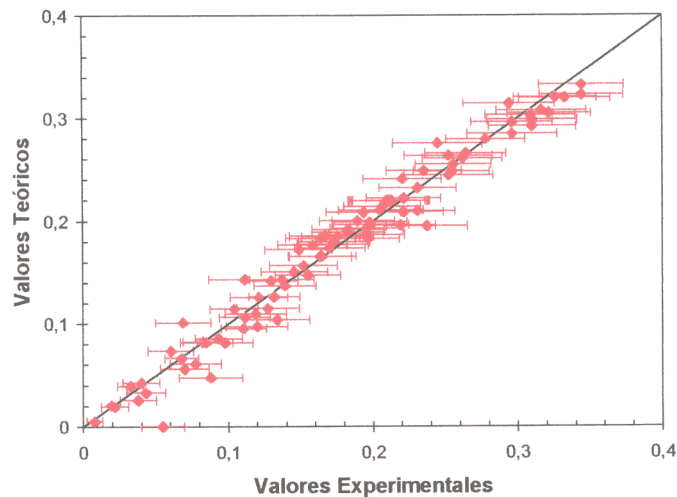


Figura 2.21: Comparación entre las fracciones de volumen calculadas y experimentales

Finalmente, es importante resaltar que las Figuras 2.18 y 2.19 muestran un excelente acuerdo entre los resultados teóricos obtenidos en este acero por crecimiento parabólico y los experimentales. Por otra parte, de los resultados de las Figuras 2.17 y 2.20 se desprende

que la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica disminuye a medida que desciende la temperatura de descomposición isotérmica. En la Figura 2.21 se presenta una comparación entre los valores calculados teóricamente y los obtenidos experimentalmente. De esta figura se puede concluir que existe una magnífica correlación entre los resultados experimentales y los teóricos obtenidos en este trabajo para el crecimiento de la ferrita alotriomórfica por descomposición isotérmica de la austenita a temperaturas menores que la del eutectoide.

2.4 Transformación de la Austenita en Ferrita Idiomórfica en el Acero

Hasta este momento hemos supuesto que el único lugar de nucleación para la ferrita es el límite de grano austenítico. En él se producían unas fluctuaciones locales de composición que daban lugar a la aparición de unos embriones que, si crecían lo suficiente y sobrepasaban un tamaño crítico, se convertirían en núcleos críticos que darían paso a los alotriomorfos o granos de ferrita con morfologías no equiáxicas condicionadas por la superficie del grano donde nuclean. Sin embargo, no son los límites de grano los únicos lugares de nucleación de la ferrita. Cuando la ferrita nuclea en otra superficie distinta a los límites de grano, recibe otro nombre: Ferrita idiomórfica. Esta terminología hace referencia a la morfología equiáxica que presenta este tipo de ferrita. Como se comentó en el capítulo anterior (Figura 1.10), el lugar de nucleación más corriente para la ferrita, sin considerar el límite de grano, son las inclusiones que se encuentran distribuidas dentro del grano austenítico.

Han sido muchos los autores que han resaltado el papel que una nucleación intragranular de ferrita puede jugar en la optimización de las propiedades mecánicas del acero. Jones y Bhadeshia [164] consiguieron una mejora de las propiedades mecánicas finales al refinar la estructura por medio de la introducción de partículas no-metálicas cuidadosamente elegidas y dispersas [165] que potenciaban la nucleación heterogénea. Este método, que ya había sido usado con éxito en la industria de la soldadura, se ha introducido en la fabricación de aceros de contenido medio en carbono. Una microestructura donde la ferrita

ha nucleado tanto en el límite de grano como intragranularmente presenta muchas mas orientaciones cristalográficas de ferrita que aquélla donde sólo ha nucleado en el límite de grano, por tanto la propagación de grietas es mucho más difícil.

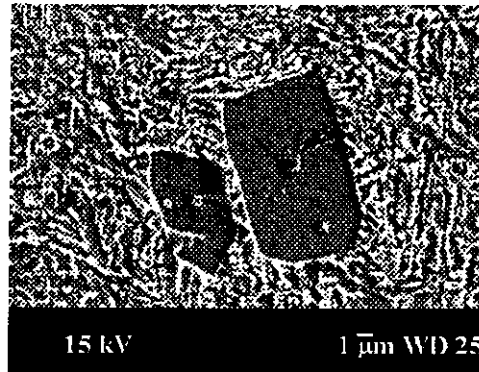


Figura 2.22: Idiomorfo nucleado en una inclusión del acero estudiado en esta tesis

2.4.1 Estudio de las inclusiones presentes en el acero

Si la ferrita idiomórfica es el resultado de una nucleación intragranular de ferrita en las inclusiones, es importante conocer, tanto la morfología como la distribución de estos precipitados. En este apartado se estudiará la distribución de los mismos, así como su morfología y composición química.

2.4.1.1 Distribución y morfología de las inclusiones

Para determinar el tamaño real y la morfología de las inclusiones en el acero de estudio, se ha realizado un análisis metalográfico por MEB tanto de secciones longitudinales como transversales a la dirección de conformado del acero (Figura 2.23), concluyendo que las inclusiones responden a una morfología elipsoidal (Figura 2.24). Con idea de determinar el tamaño y distribución de las mismas, se ha realizado un estudio de las micrografías obtenidas por MEB en un analizador de imagen IBAS OPTIMAS 2.0.

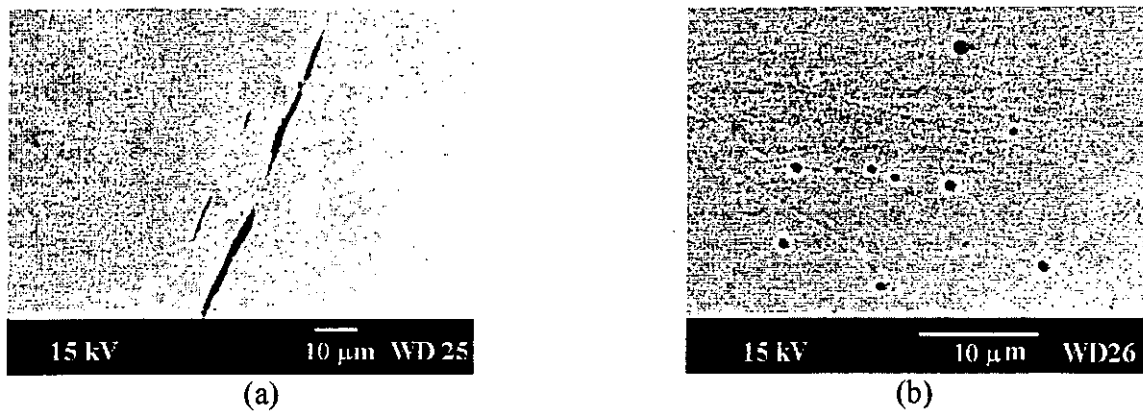


Figura 2.23: Micrografía de una sección (a) longitudinal y (b) transversal a la dirección de conformado del acero de estudio en esta tesis.

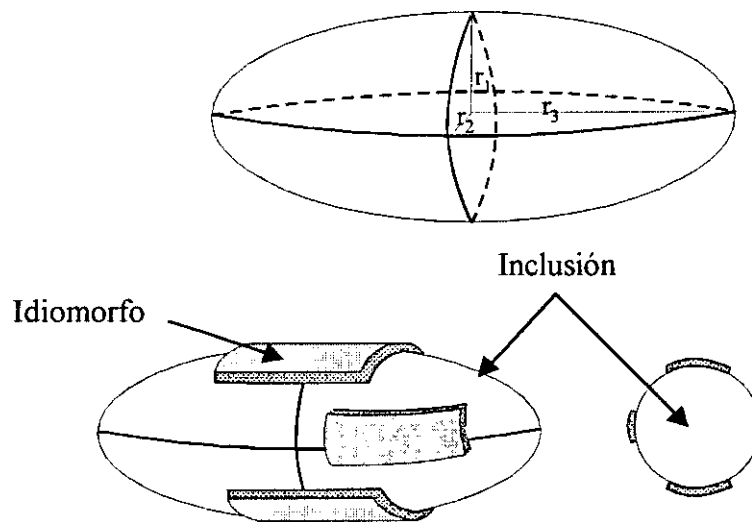


Figura 2.24: Ilustración esquemática de la forma de las inclusiones y del proceso de nucleación de ferrita sobre las mismas.

Analizando micrografías similares a la de la Figura 2.23(a), se ha podido determinar que el parámetro r_3 tiene un valor medio de $4,78 \mu\text{m}$, encontrándose además que la mayoría de las inclusiones tiene un $r_3 < 5 \mu\text{m}$ como puede apreciarse en la distribución de la Figura 2.25.

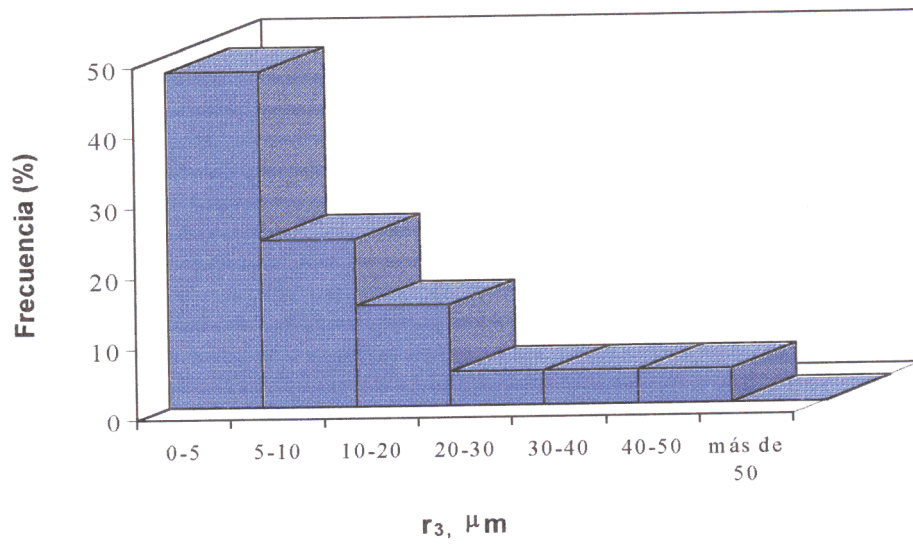


Figura 2.25: Distribución del tamaño de las inclusiones en una sección longitudinal a la dirección de conformado (r_3).

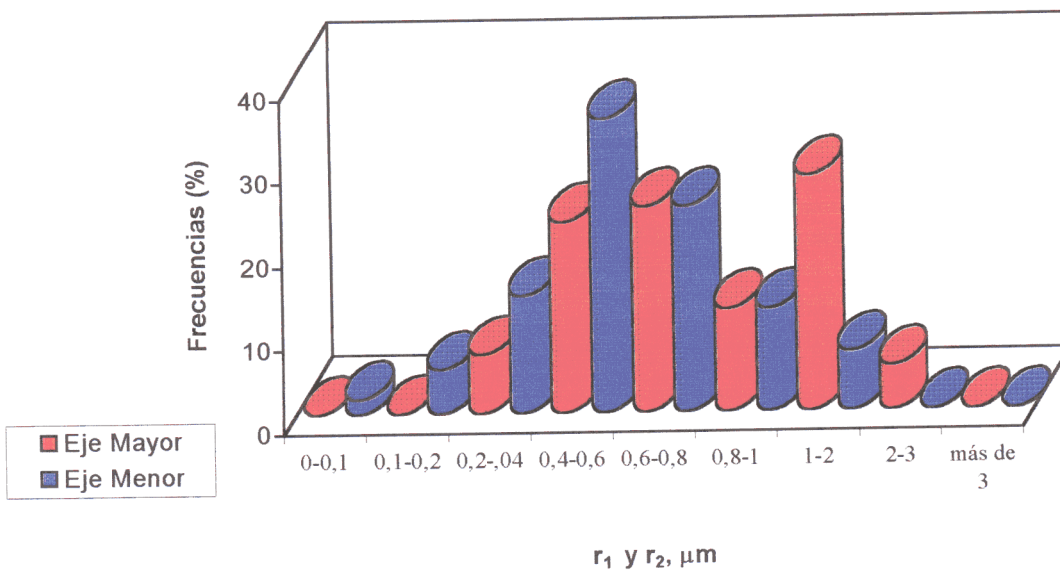


Figura 2.26: Distribución del radio de las inclusiones en una sección longitudinal a la dirección de conformado (r_1 es el eje mayor y r_2 es el eje menor).

Los valores de r_1 y r_2 se deducen tras analizar micrografías como las presentadas en la Figura 2.23(b). Los valores medios obtenidos son $r_1=0,89 \mu\text{m}$ y $r_2=0,58 \mu\text{m}$ y su distribución se representa en la Figura 2.26.

Kluken y Grong [166] establecieron una manera empírica de calcular la fracción de volumen de las inclusiones que se encuentran en el acero. Para ello analizaron diez tipos distintos de acero, algunos de los cuales tienen una composición química similar al acero estudiado en este trabajo. Suponiendo que todas las inclusiones de un tamaño lo suficientemente grande como para que sobre ellas puedan nuclearse los idiomorfos son compuestos de azufre y/o de oxígeno, Kluken y Grong convirtieron las concentraciones analíticas de oxígeno y azufre en un equivalente en fracción de volumen de inclusiones. Tomando la solubilidad del azufre en el acero igual al 0,003 % en masa, estos investigadores dedujeron la siguiente ecuación para los aceros C-Mn de composición similar a la del presente trabajo y con inclusiones con un diámetro en su sección transversal comprendido entre 0,3 y 0,8 μm .

$$V_{INC} \approx 10^{-2} [5,0\{\%O_2\} + 5,4(\{\%S\} - 0.003)] \quad (2.41)$$

donde, V_{INC} es la fracción de volumen de inclusiones en el acero y $\%O_2$ y $\%S$ son, respectivamente, los porcentajes en masa de oxígeno y de azufre en el mismo.

A partir del estudio experimental realizado, el 65% de las inclusiones del acero estudiado se encuentran en el rango de medidas transversales considerado por Kluken y Grong en su estudio; por lo tanto, aplicando la hipótesis simplificadora bajo la cual se suponía que todas las inclusiones que se encuentren en este rango son posibles lugares de nucleación de ferrita idiomórfica, en el acero objeto de este estudio el valor de la fracción de volumen de inclusiones aptas para la nucleación, en tanto por ciento, corresponde a:

$$V_{INC}=2,34 \times 10^{-3}$$

2.4.1.2 Composición de las inclusiones

En la presente sección se pretende hacer una aproximación a la composición química de las inclusiones que dan lugar a la ferrita idiomórfica. Como ya ha sido ampliamente discutido en el capítulo 1, en este punto existe una gran controversia en la literatura; autores como Ishikawa *et al.* [167] atribuyen la nucleación de los idiomorfos a un sistema formado por MnS sobre el cual precipita nitruro de vanadio (VN), mientras que otros como Oikawa *et al.* [168] atribuyen al óxido de titanio (Ti_2O_3), y no al sistema MnS-VN, la nucleación de ferrita. Por otro lado, Madariaga y Gutiérrez [32] atribuyen la nucleación de ferrita acicular a los efectos que produce una capa de CuS previamente precipitada sobre una inclusión de MnS.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) junto con microanálisis por dispersión de energías (EDX). En la Figura 2.27 se observa la distribución de ferrita alotriomórfica en el límite de grano y la de ferrita idiomórfica intragranular. La Figura 2.28 corresponde a la región comprendida dentro del recuadro blanco de la anterior. En ella se observa con mayor detalle la ferrita idiomórfica, alrededor de la inclusión en donde se ha nucleado, y parte de la ferrita alotriomórfica nucleada en el límite de grano austenítico.

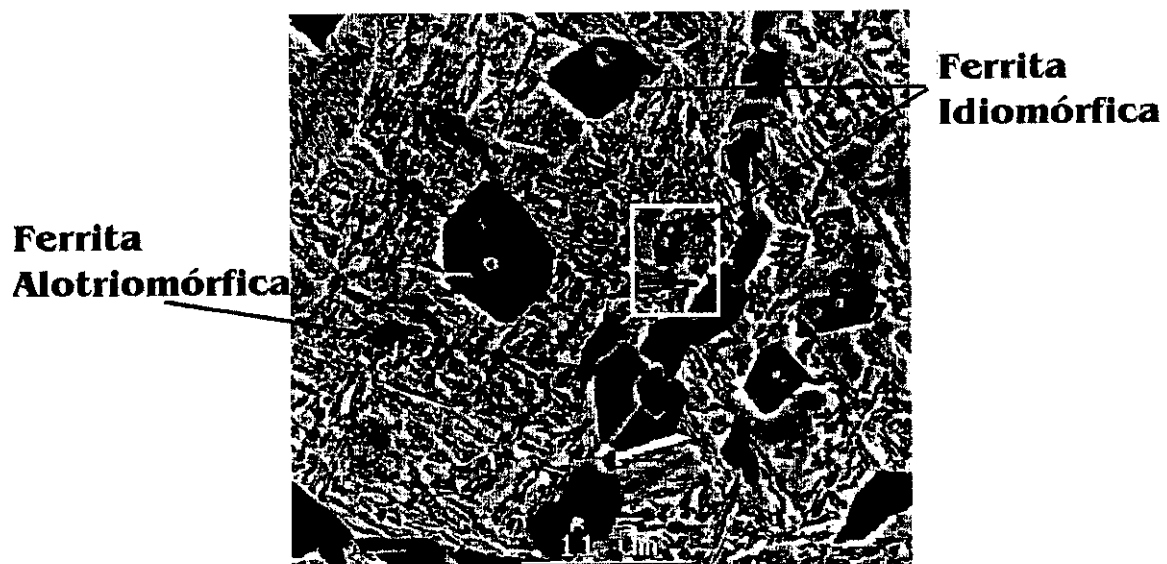
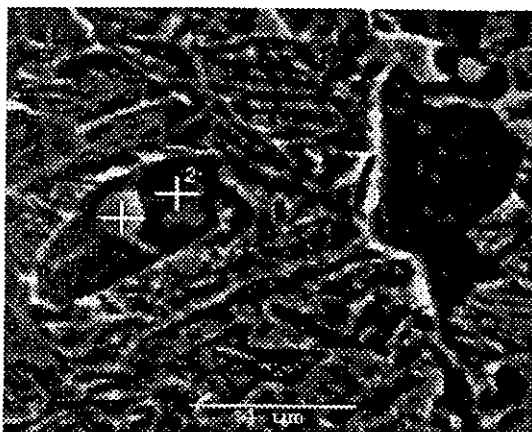


Figura 2.27. Distribución de la ferrita idiomórfica y alotriomórfica en el acero de estudio.

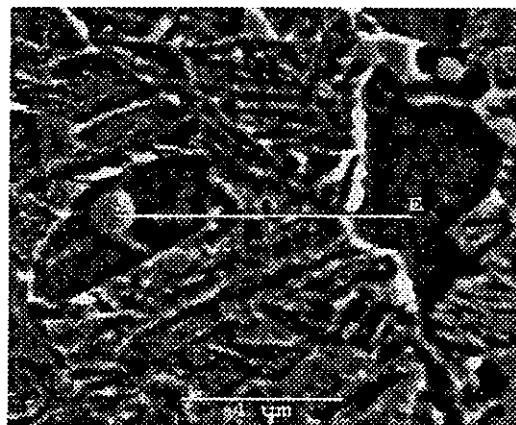


Figura 2.28: Ampliación del recuadro blanco de la figura anterior donde se muestra con detalle un idiomorfo y la inclusión donde ha nucleado.

Para tratar de analizar la composición química de la inclusión se ha realizado un microanálisis comparativo de dos puntos diferentes de la microestructura: en la inclusión propiamente dicha (punto 1 de la Figura 2.29(a)) y en la ferrita idiomórfica lo más cercana posible a la inclusión (punto 2 de la Figura 2.29(a)).



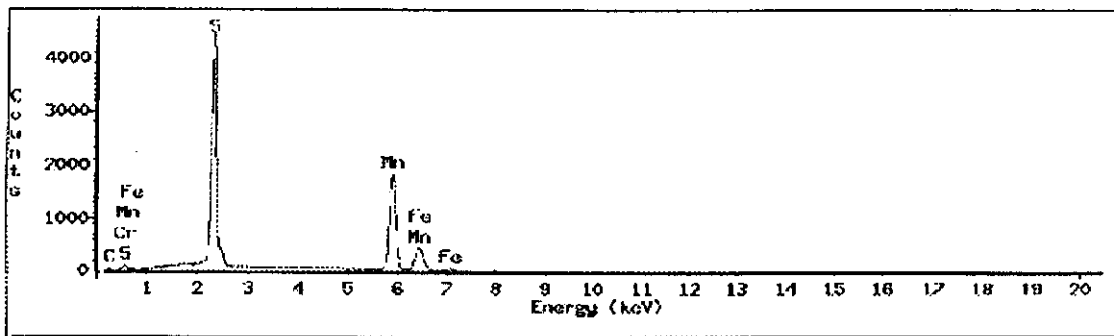
(a)



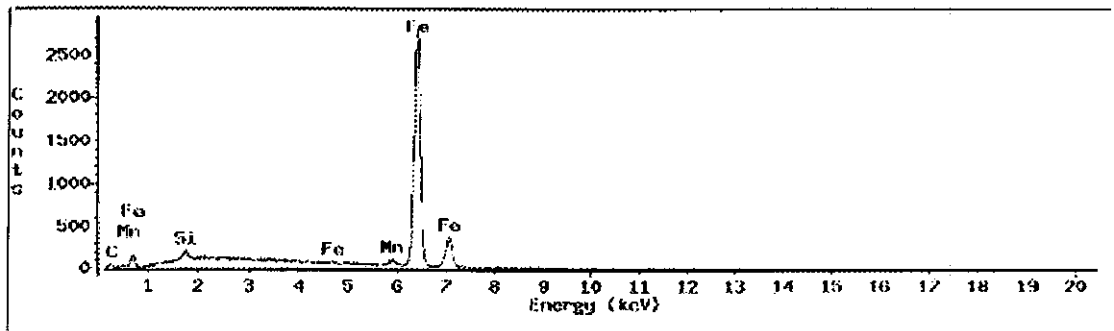
(b)

Figura 2.29: Micrografías señalando: (a) los puntos de análisis y (b) recorrido lineal seguido en el análisis continuo.

Como es sabido, la información recogida por EDX corresponde a los Rayos-X emitidos por los átomos del material que se encuentran dentro de un volumen relativamente superficial al ser excitados por el haz de electrones incidente. Se ha procurado reducir al mínimo la energía del haz de electrones incidente (12 keV) para evitar así que éste penetre mucho en el material, y la información recogida por el punto 1 corresponda en su totalidad a la inclusión. Las condiciones de trabajo para el análisis por EDX son, por tanto, una intensidad de haz de 12 keV y una distancia de trabajo de 10 mm.



(a)



(b)

Figura 2.30: Espectros obtenidos tras análisis por EDX en los puntos (a) 1 y (b) 2 de la Figura 2.29(a).

Los resultados mostrados en los espectros de la Figura 2.30 parecen corroborar la naturaleza de la inclusiones como MnS. Sin embargo, para obtener un resultado más definitivo, se realizó un análisis continuo en una línea recta entre la inclusión y la ferrita alotriomórfica, atravesando la ferrita idiomórfica, para estudiar la variación en concentración de Mn, S y Fe a lo largo de esta línea. En la Figura 2.31 se muestra el

espectro obtenido a lo largo de la línea marcada en la Figura 2.29(b) para el contenido en azufre y manganeso del acero.

A partir de los resultados presentados, la única conclusión definitiva que se puede dar es la identificación de las inclusiones como MnS, no detectándose ningún otro tipo de compuesto depositado sobre ellas. La comprobación definitiva de este tema requeriría un análisis exhaustivo de la intercara MnS – idiomorfo por MET. Sin embargo esto se separaría del objetivo principal de esta tesis, que es describir la cinética de crecimiento y nucleación de la ferrita idiomórfica, no el lugar de nucleación en sí, ni el papel que distintos compuestos puedan jugar sobre la misma.

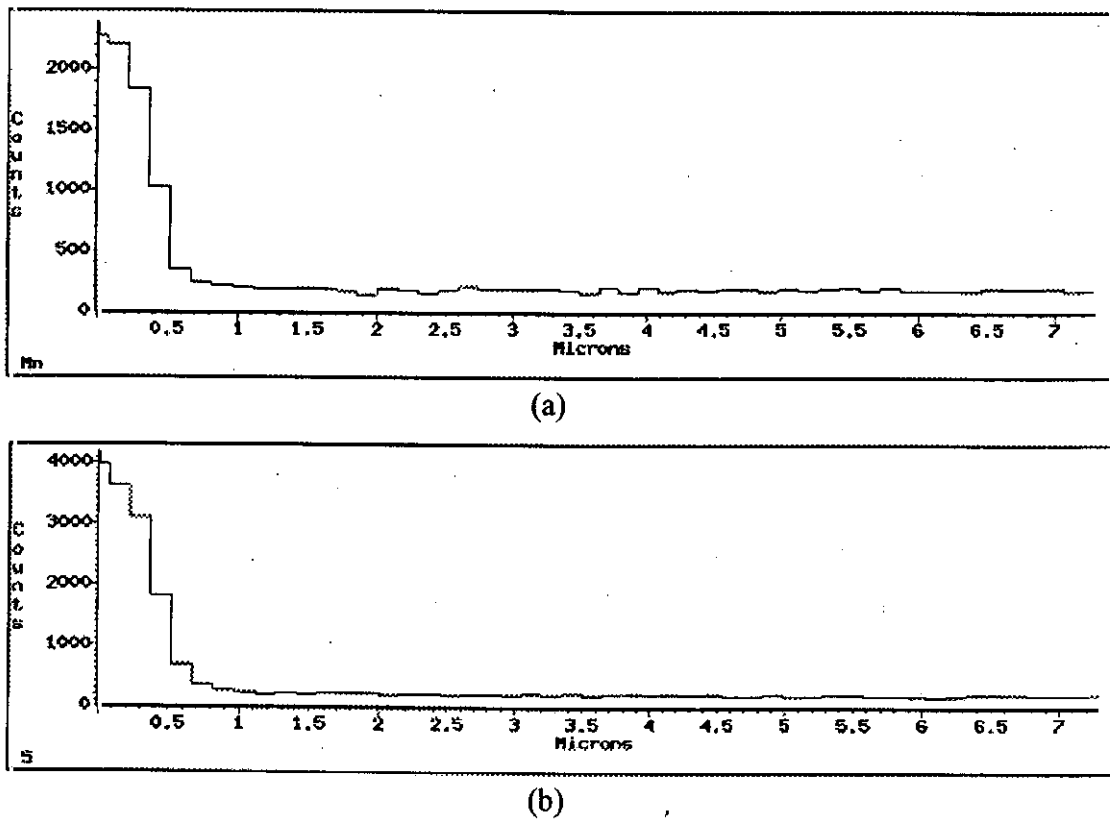


Figura 2.31: Evolución de la composición en (a) S y (b) Mn del acero a lo largo de la línea especificada en la Figura 2.29(b).

2.4.2 Nucleación de la ferrita idiomórfica en el acero

El proceso de nucleación de la ferrita idiomórfica tiene lugar sobre las inclusiones distribuidas más o menos homogéneamente dentro del grano austenítico. Evidentemente, si los procesos de nucleación en la frontera de grano y en las inclusiones fueran equivalentes, energéticamente hablando, ambas fases (ferrita idiomórfica y alotriomórfica) deberían aparecer simultáneamente en el acero.

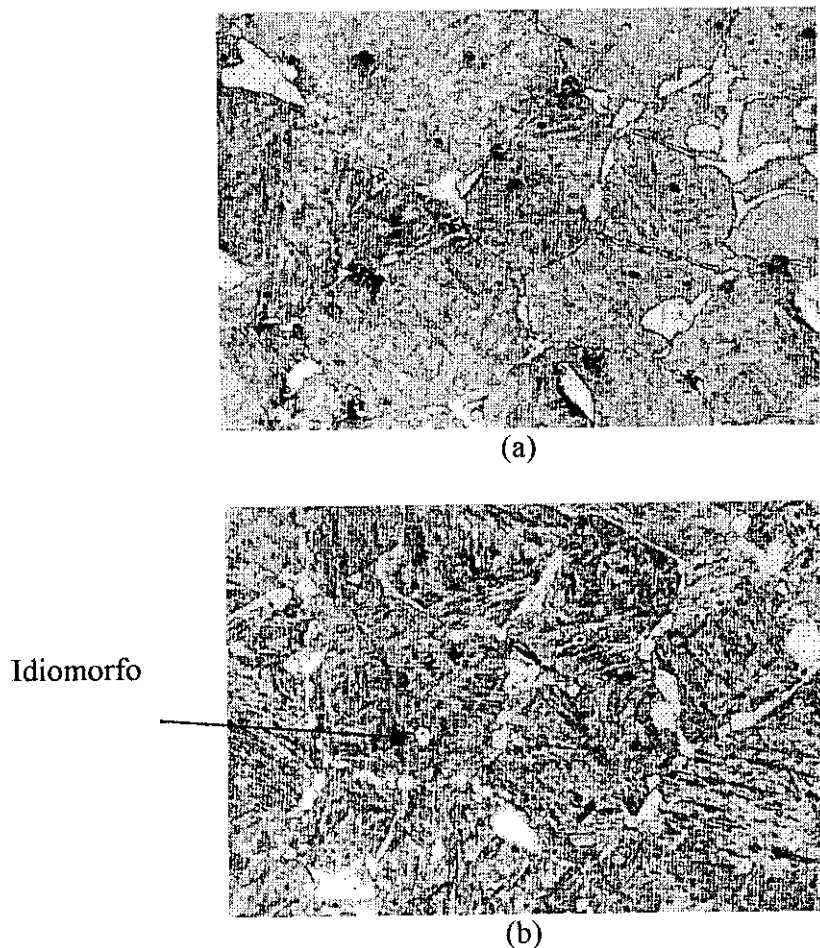


Figura 2.32: Descomposición isotérmica de la austenita a 973 K durante (a) 3 horas y (b) 10 horas.

Con idea de encontrar la temperatura crítica de nucleación de la ferrita idiomórfica, y ante la dificultad de detectar dilatométricamente el inicio de su formación, se realizaron una

serie de ensayos isotérmicos de larga duración (de 3 y 10 horas de mantenimiento a temperatura de 973 K), con el fin de conseguir una transformación completa del acero y para poder calibrar así si se ha formado ferrita idiomórfica. En la Figura 2.32 se muestran las microestructuras obtenidas en el acero por descomposición isotérmica a 973 K de una austenita con tamaño de grano de 76 μm . En la Figura 2.32(a) no se observa nucleación intragranular de ferrita, mientras que ésta empieza a ser detectable después de 10 horas de mantenimiento isotérmico (Figura 2.32(b)). Por lo tanto, se puede deducir que estamos en una temperatura crítica para la aparición isotérmica de la ferrita idiomórfica. En consecuencia, la ferrita idiomórfica requiere de un sub-enfriamiento adicional con respecto a la ferrita alotriomórfica, ya que mientras esta última aparece a temperaturas cercanas a 1013 K, la ferrita idiomórfica lo hace a 973 K.

2.4.2.1 Papel del tamaño de grano austenítico

Debido al proceso competitivo que supone para la ferrita la nucleación en inclusiones o en el límite de grano, la variación de la densidad de puntos para la nucleación intragranular con respecto a los de nucleación en el límite de grano, es crucial a la hora de determinar qué fase va a aparecer. La variación de lugares de nucleación en el límite de grano está controlada por la superficie física de grano, es decir, por el tamaño de grano. De forma que, al crecer el tamaño de grano austenítico y disminuir la superficie de su límite, disminuirán los posibles lugares de nucleación del mismo, potenciándose de forma indirecta la nucleación intragranular. Además, este fenómeno se ve reforzado por el hecho de que al aumentar el grano de tamaño, también aumenta el número de inclusiones que hay dentro de él. Por tanto es de vital importancia evaluar el proceso competitivo entre la nucleación en el límite de grano y la nucleación intragranular. La mejor manera de evaluar dicho proceso consiste en definir las superficies de nucleación por unidad de volumen.

Si suponemos el grano austenítico esférico, la superficie disponible para la nucleación por unidad de volumen queda representada por la ecuación:

$$S_{V_{LG}} = \frac{\pi d_\gamma^2}{\frac{1}{6} \pi d_\gamma^3} = \frac{6}{d_\gamma} \quad (2.42)$$

donde $S_{V_{LG}}$ es la densidad de superficie hábil para la nucleación en el límite de grano austenítico y d_γ es el diámetro de grano austenítico. Análogamente, suponiendo todas las inclusiones del mismo tamaño y elipsoidales, podemos deducir la densidad de superficie para la nucleación en inclusiones. Sin embargo, en este caso hay que tener en cuenta que la nucleación intragranular depende directamente de las inclusiones que se encuentran en el acero; por esta razón, la densidad superficial deberá modularse por la fracción de volumen de inclusiones que se encuentran dentro del grano austenítico:

$$S_{V_{INC}} = \frac{3d_\gamma}{r_3(r_1 + r_2)} V_{INC} \quad (2.43)$$

donde $S_{V_{INC}}$ es la superficie de las inclusiones por unidad de volumen disponible para la nucleación y V_{INC} es la fracción de volumen de inclusiones que hay en el acero de estudio.

Por lo tanto, la relación entre ambas densidades superficiales proporcionará una magnitud para cuantificar cuánto de favorable es la nucleación en el límite de grano frente a la nucleación intragranular.

$$\frac{S_{V_{INC}}}{S_{V_{LG}}} = \frac{d_\gamma^2}{2r_3(r_1 + r_2)} V_{INC} \quad (2.44)$$

En la Figura 2.33 se representa la variación de dicha relación con el tamaño de grano austenítico, suponiendo que el tamaño de las inclusiones y su fracción de volumen es constante en el acero de estudio. De dicha figura se deduce que, a medida que se incrementa el tamaño de grano austenítico los posibles lugares de nucleación intragranular y en el límite de grano tienden a igualarse. Por ello cabe esperar que, para un tamaño de grano lo suficientemente grande, la nucleación se produzca indistintamente en los límites

de grano o dentro de los mismos, siempre y cuando las energías interfaciales inclusion-ferrita y límite de grano austenita-ferrita sean del mismo orden [32].

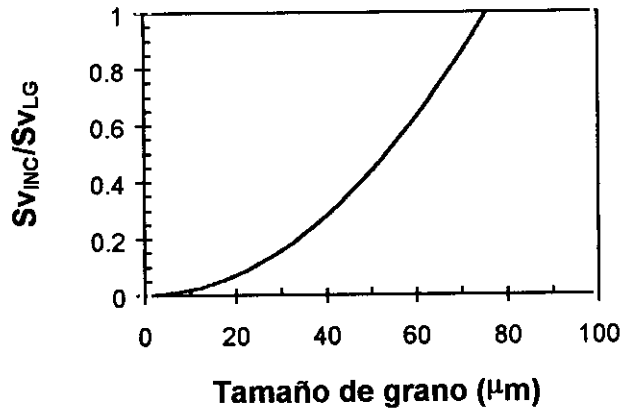
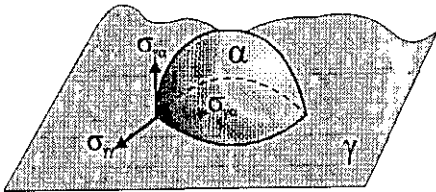


Figura 2.33: Relación de las densidades superficiales de nucleación en el límite de grano e intragranular frente al tamaño de grano.

2.4.2.2 Variación de la barrera de energía para la nucleación

Nucleación en el límite de grano austenítico

Considerando la teoría de nucleación clásica, el cambio de energía libre resultante de la formación de un embrión semiesférico en la intercara austenita-austenita podría describirse así de forma sencilla (ecuación (1.13)) [48]:



$$\Delta G_{LG} = 2\pi r^2 \sigma_{\gamma\alpha} + \pi r^2 (\sigma_{\gamma\alpha} - \sigma_{\gamma\gamma}) + \frac{2}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2.45)$$

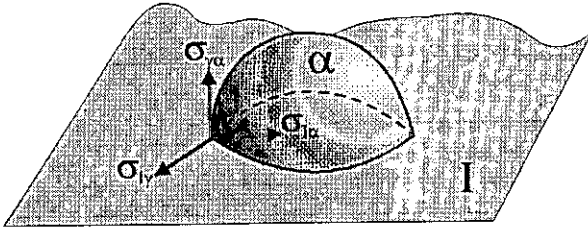
donde r es el radio de la semiesfera y ΔG_V es el cambio de energía libre de la austenita al transformarse.

Derivando la ecuación (2.45) e igualándola a cero se puede encontrar una expresión del radio crítico que, una vez sustituida en la propia ecuación (2.45), dará la siguiente

expresión para el cambio de energía libre en la nucleación heterogénea de ferrita en el límite de grano austenítico:

$$\Delta G_{LG} = \frac{\pi(3\sigma_{\gamma\alpha} - \sigma_{\gamma\gamma})^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.46)$$

Nucleación heterogénea en inclusiones



Suponiendo que la ferrita nuclea en las inclusiones como semiesferas, y debido a la gran diferencia que existe entre el tamaño del núcleo crítico de ferrita (de unos pocos nm) y la inclusión, se puede

considerar la superficie de la inclusión como una superficie plana. De esta forma, el cambio de energía libre para la nucleación de ferrita en una inclusión vendría dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{INC} = 2\pi r^2 \sigma_{\gamma\alpha} + \pi r^2 (\sigma_{\alpha I} - \sigma_{\gamma I}) + \frac{2}{3} \pi r^3 \Delta G_V^2 \quad (2.47)$$

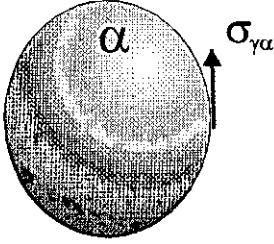
Procediendo como en el caso anteriormente descrito, es decir, derivando la ecuación anterior e igualándola a cero, se obtiene para el radio crítico del núcleo de ferrita una expresión de la forma:

$$r^* = - \frac{2\sigma_{\gamma\alpha} + (\sigma_{\alpha I} - \sigma_{\gamma I})}{\Delta G_V} \quad (2.48)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior, se obtiene el valor del cambio de energía libre debido a la nucleación heterogénea en las inclusiones:

$$\Delta G_{INC} = \frac{\pi(2\sigma_{\gamma\alpha} + \sigma_{\alpha I} - \sigma_{\gamma I})^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.49)$$

Nucleación homogénea



Si consideramos que la ferrita nuclea de forma espontánea en el interior del grano austenítico y adquiere forma de esfera, es decir, un proceso de nucleación homogénea, el cambio de energía libre sería el siguiente:

$$\Delta G_{HOM} = \frac{16\pi\sigma_{\gamma\alpha}^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.50)$$

Luego, normalizando las expresiones del cambio de energía libre para la nucleación heterogénea, tanto en inclusiones como en el límite de grano, con el cambio de energía libre producido durante la nucleación homogénea en el interior del grano austenítico, se establece una manera de comparar los cambios de energía libre que se producen en ambos sistemas de nucleación, en inclusiones y en límite de grano austenítico. La expresión de la energía libre normalizada para la nucleación heterogénea en la inclusión es:

$$\frac{\Delta G_{INC}}{\Delta G_{HOM}} = \frac{(2\sigma_{\gamma\alpha} + \sigma_{al} - \sigma_{\gamma l})^3}{16\sigma_{\gamma\alpha}^3} \quad (2.51)$$

La expresión normalizada del cambio de energía libre para la nucleación en límite de grano es:

$$\frac{\Delta G_{LG}}{\Delta G_{HOM}} = \frac{(3\sigma_{\gamma\alpha} - \sigma_{\gamma l})^3}{16\sigma_{\gamma\alpha}^3} \quad (2.52)$$

A partir de los datos publicados por Aaronson y Wells [169] sobre los valores de las distintas energías interfaciales para las intercaras austenita-ferrita, se obtienen los siguientes resultados:

$$\frac{\Delta G_{LG}}{\Delta G_{HOM}} = 0,281$$

Según Ricks *et al.* [170], la nucleación intragranular depende del tamaño de la inclusión. Sin embargo, se alcanza un estado estacionario, es decir, deja de depender del tamaño de la inclusión cuando $\frac{\Delta G_{INC}}{\Delta G_{HOM}} = 0,5$.

En la Figura 2.34 se presenta la variación del cambio de energía libre para la nucleación heterogénea, tanto en límite de grano como en una inclusión, con respecto al parámetro $(\sigma_{\gamma I} - \sigma_{\alpha I}) / \sigma_{\gamma \alpha}$. Observamos que el dato propuesto por Ricks *et al.*, corresponde al punto de la gráfica $((\sigma_{\gamma I} - \sigma_{\alpha I}) / \sigma_{\gamma \alpha}) = 0$, lo cual significa que $\sigma_{\alpha I} = \sigma_{\gamma I}$. Este resultado puede interpretarse físicamente como que, en este momento, formar una intercara ferrita – inclusión es igual de favorable (el valor de la energía interfacial es el mismo), que mantener la intercara austenita – inclusión, luego quiere decir que desde el punto de vista energético, es factible que se produzca nucleación intragranular.

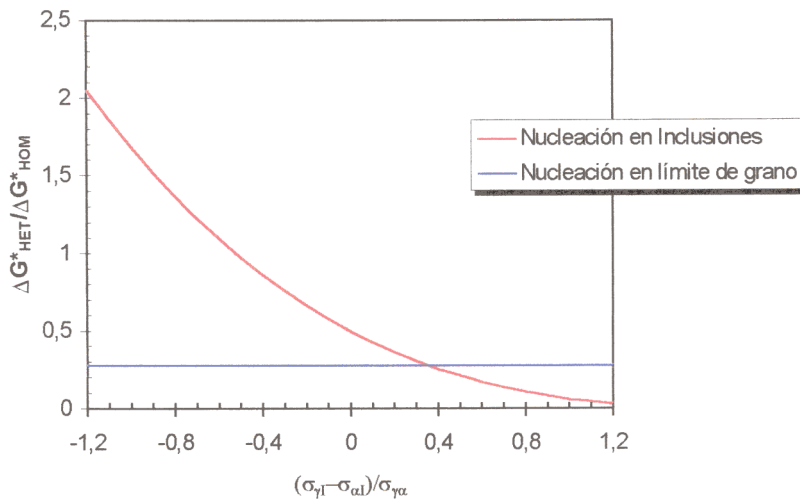


Figura 2.34: Relación entre el cambio de energía libre para la nucleación normalizada frente al parámetro $(\sigma_{\gamma I} - \sigma_{\alpha I}) / \sigma_{\gamma \alpha}$ para de nucleación en inclusiones y en límite de grano.

Observando la Figura 2.34 para el punto $((\sigma_{\gamma I} - \sigma_{\alpha I}) / \sigma_{\gamma \alpha}) = 0$ y comparando el valor de $\Delta G_{INC} / \Delta G_{HOM}$ con el que se tiene para $\Delta G_{LG} / \Delta G_{HOM}$, se puede demostrar que la nucleación en inclusiones requiere siempre más energía que la nucleación en el límite de grano. El

hecho de que exista una diferencia de energía entre la nucleación heterogénea en límite de grano y en inclusiones, se debe a que en este último caso se incorpora una nueva energía interfacial austenita – ferrita idiomórfica. Si no existiera esta energía, ambas nucleaciones serían iguales, y se producirían a la misma temperatura. Por lo cual, es lógico pensar que la diferencia en la temperatura de nucleación entre la ferrita idiomórfica y la ferrita alotriomórfica observadas experimentalmente radica, justamente, en la acumulación de energía suficiente para que sea posible la formación de una intercara ferrita – austenita.

2.4.3 Cinética de crecimiento de la ferrita idiomórfica en el acero

Para calcular la evolución de la fracción de volumen de ferrita idiomórfica con el tiempo de forma similar a como se ha realizado para la ferrita alotriomórfica, vamos a suponer que una partícula esférica de ferrita (idiomorfo) nuclea heterogéneamente sobre las inclusiones que se encuentran distribuidas de forma aleatoria dentro de la austenita. Esta partícula nuclea en la inclusión con una velocidad de nucleación por unidad de área, I_{IDI} , constante y, crece isotrópicamente bajo una constante de crecimiento parabólico α_3 expresada anteriormente por la ecuación (1.44). El radio de la partícula, nucleada tras un tiempo de incubación τ , se expresará en función del tiempo (t) de mantenimiento isotérmico por la ecuación:

$$r_i = \alpha_3(t - \tau)^{1/2} \quad (2.53)$$

con lo que el volumen de la partícula es,

$$v_i = \begin{cases} \frac{4\pi}{3} \alpha_3^3 (t - \tau)^{3/2} & , \quad (t > \tau) \\ 0 & , \quad (t < \tau) \end{cases} \quad (2.54)$$

Tal como se ha podido confirmar experimentalmente, durante el tiempo de mantenimiento isotérmico t , las primeras partículas nucleadas van creciendo y, simultáneamente, se produce la nucleación de otras nuevas en otras inclusiones mientras existan lugares de nucleación disponibles para ello, con lo cual, el tiempo de incubación para cada partícula

es distinto. El número de partículas de ferrita formadas dentro de un solo grano austenítico, en un intervalo de tiempo que oscila entre τ y $\tau+d\tau$ es:

$$N_I = VS_{V_{INC}} I_{IDI} d\tau \quad (2.55)$$

donde $S_{V_{INC}}$ representa la densidad de lugares de nucleación intragranular que coincide con la densidad de inclusiones expresada en (2.43), debido a que en este trabajo consideramos que cuando se forma un idiomorfo rodea toda la superficie de la inclusión. I_{IDI} es la velocidad de nucleación por unidad de área de inclusión y V es el volumen total del grano austenítico. Entonces, el volumen total de ferrita idiomórfica formada dentro de un grano austenítico en un incremento de tiempo $d\tau$ está expresada por:

$$dV_{IDI}^e = v_I N_I = \frac{4\pi}{3} \alpha_3^3 (t - \tau)^{3/2} I_{IDI} V S_{V_{INC}} d\tau \quad (2.56)$$

De acuerdo con Avrami [163] y a semejanza de lo indicado para la ferrita alotriomórfica, el cambio de volumen de ferrita expresado por la ecuación anterior fue denominado volumen *extendido* de ferrita. Modulando el cambio de volumen extendido de ferrita por un factor que indique la disminución del volumen de austenita producido a medida que aumenta el volumen de ferrita, se obtendrá:

$$dV_{IDI} = \left(1 - \frac{V_{IDI}}{V} \right) dV_{IDI}^e \quad (2.57)$$

Separando variables e integrando, obtenemos la siguiente expresión:

$$V_{IDI}^e = -V \ln \left(1 - \frac{V_{IDI}}{V} \right) \quad (2.58)$$

Sustituyendo (2.56) en (2.58), se obtiene:

$$- \ln \left(1 - \frac{V_{IDI}}{V} \right) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I_{IDI} S_{V_{INC}} \alpha_3^3 (t - \tau)^{3/2} d\tau \quad (2.59)$$

De donde, la fracción de volumen de ferrita idiomórfica formada se expresa por la ecuación:

$$V_I = \frac{V_{IDI}}{\phi V} = 1 - \exp \left\{ - \frac{4\pi}{3} S_{V_{DC}} \alpha_3^3 \int_0^t I_{IDI} (t - \tau)^{3/2} d\tau \right\} \quad (2.60)$$

La fracción de equilibrio de ferrita idiomórfica (ϕ) se calcula a partir de la siguiente expresión,

$$\phi = \frac{L_{IDI} \alpha_3^3}{I_a \alpha_1^3} \Omega \quad (2.61)$$

donde Ω es la sobresaturación de la austenita (sección 1.1.3.2). En esta expresión se puede observar que la fracción de equilibrio de ferrita idiomórfica está condicionada por la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica formada y, como consecuencia, por la relación entre las velocidades a las que se producen estas transformaciones.

2.4.4. Resultados y validación experimental del modelo de transformación de la austenita en ferrita idiomórfica en el acero

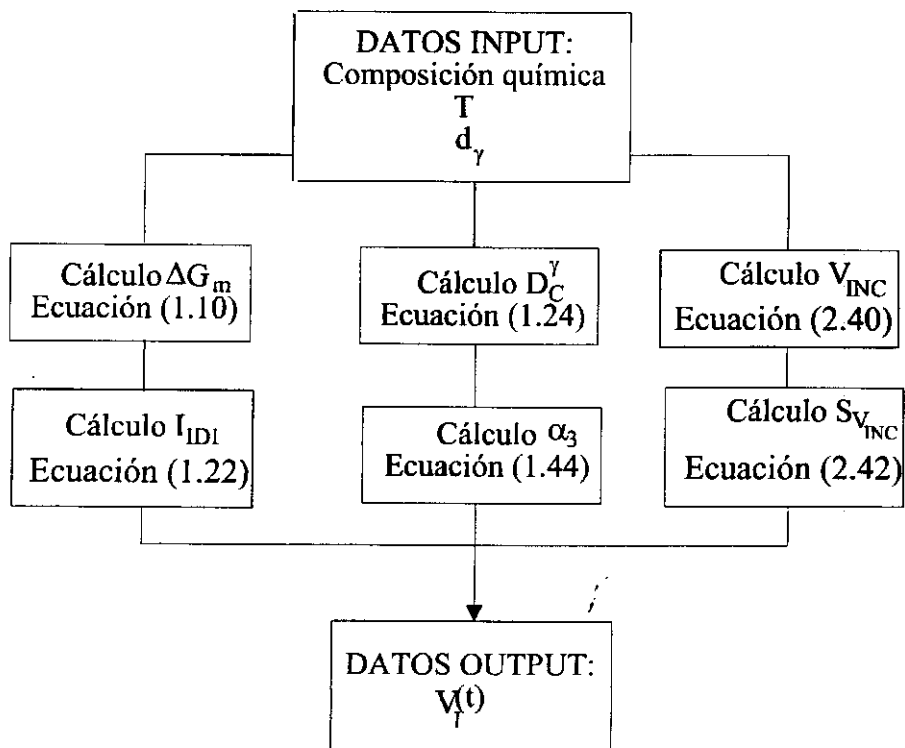
En el tratamiento matemático anteriormente descrito, α_3 está calculada a partir de la ecuación (1.44) e I_{IDI} a partir de la ecuación (1.22) y los datos de la Tabla 2.3. En el cálculo de esta velocidad de nucleación, se ha considerado el valor de $Q = 240$ (kJ mol⁻¹) propuesto por Reed [42]. Asimismo, el valor de la energía libre crítica para la nucleación, G^* , tiene la forma dada por $G^* = \sigma^3 / \Delta G_V^2$. En esta expresión, σ (energía interfacial idiomorfo – inclusión) tiene un valor, de acuerdo con Lange *et al.* [16], de 0,21 (J m⁻²) e ΔG_V (cambio de energía libre para la nucleación por unidad de volumen) está relacionado con ΔG_m a través de la ecuación (1.21). Los datos más representativos para el cálculo se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7

Parámetros más característicos en el cálculo de la evolución de la fracción de volumen de ferrita idiomórfica con el tiempo

T (K)	ΔG_V (kJ m ⁻³)	D_C^{γ} (m ² s ⁻¹)	$S_{V_{INC}}$ (m ⁻¹)	α_3 (m s ^{-1/2})	I_{IDI} (m ⁻² s ⁻¹)
913	-354,2 10 ²	1,20 10 ⁻¹³	11 $\mu\text{m} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^4$	3,79 10 ⁻⁷	5,50 10 ⁸
873	-590,8 10 ²	5,02 10 ⁻¹⁴	76 $\mu\text{m} \Rightarrow 8,1 \cdot 10^4$	2,63 10 ⁻⁷	1,23 10 ⁸

En el Esquema 3 se representa el diagrama de flujo del programa informático desarrollado para calcular la fracción de volumen de ferrita idiomórfica (V_f) formada durante la descomposición isotérmica de la austenita. Al igual que en casos anteriores los datos “input” son perfectamente conocidos.



Esquema 3: Diagrama de flujo para el cálculo de la fracción de volumen de ferrita idiomórfica.

2.4.4.1 Efecto del tamaño de grano austenítico y de la temperatura

Al disminuir la temperatura de descomposición isotérmica, el efecto más apreciable es la disminución de la constante de crecimiento parabólico debido a la menor difusividad del carbono en la austenita, lo cual da como resultado una ralentización del crecimiento. Al disminuir la difusividad del carbono en la austenita se produce, además, un aumento de la concentración de este elemento en zonas de austenita inmediatamente próxima a la intercara de transformación, con lo cual se induce la transformación de austenita a perlita y, por tanto, se detiene el crecimiento de la ferrita. Por lo cual, disminuirá la fracción final de ferrita alcanzada en el acero a temperaturas de descomposición isotérmica inferiores (Figura 2.35).

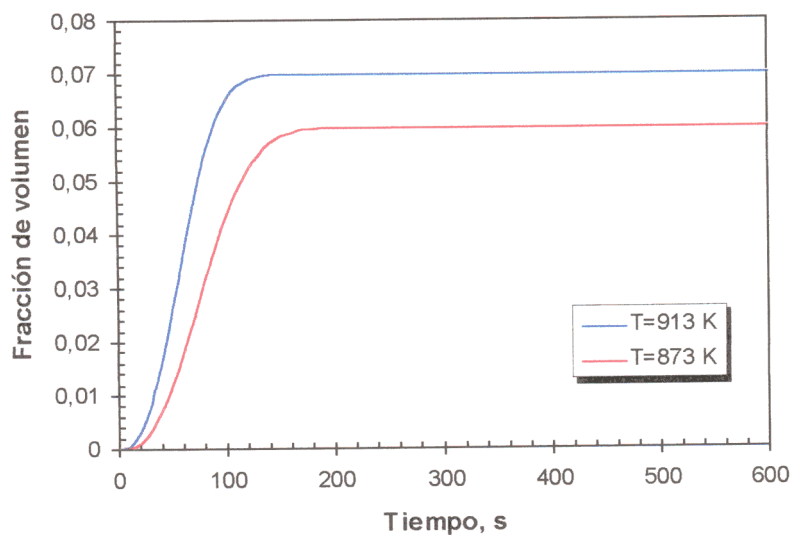


Figura 2.35: Evolución de la fracción de volumen de ferrita idiormórfica con la temperatura de descomposición isotérmica, para un tamaño de grano austenítico de 76 μm .

Con respecto al tamaño de grano, la sensibilidad al mismo de la fracción de volumen de la ferrita idiormórfica es espectacular. En el apartado anterior hemos relatado que la existencia de ferrita nucleada intragranularmente (ferrita idiormórfica) es consecuencia de un proceso de nucleación competitivo entre la frontera de grano y las inclusiones que se encuentren dentro del grano austenítico. Si disminuye el número de inclusiones dentro del grano, y además aumentan los lugares de nucleación en el límite de grano, disminuirá la fracción de

volumen de ferrita idiomórfica. Por lo tanto, si disminuimos el tamaño de grano, como consecuencia de estos dos efectos complementarios, disminuirá la fracción de volumen de ferrita idiomórfica. En las Figura 2.36 y 2.37 se presenta la evolución de la fracción de volumen de ferrita idiomórfica en el acero estudiado para el caso de los dos tamaños de grano considerados, 76 μm y 11 μm , y para cada una de las dos temperaturas de descomposición isotérmica ensayadas dentro del rango de temperaturas de la transformación de austenita en ferrita idiomórfica.

Asimismo, en dichas figuras, superpuestas a las curvas teóricas, se han representado también, las fracciones de volumen de ferrita obtenidas experimentalmente por tratamientos isotérmicos a temperaturas de 913 K y 873 K, los cuales son interrumpidos por temple de alta velocidad a diferentes tiempos de mantenimiento. Las muestras ensayadas fueron examinadas metalográficamente de acuerdo a lo expuesto en las secciones 2.1.5 y 2.1.6, cuantificándose la fracción de volumen de ferrita idiomórfica formada durante el tratamiento térmico.

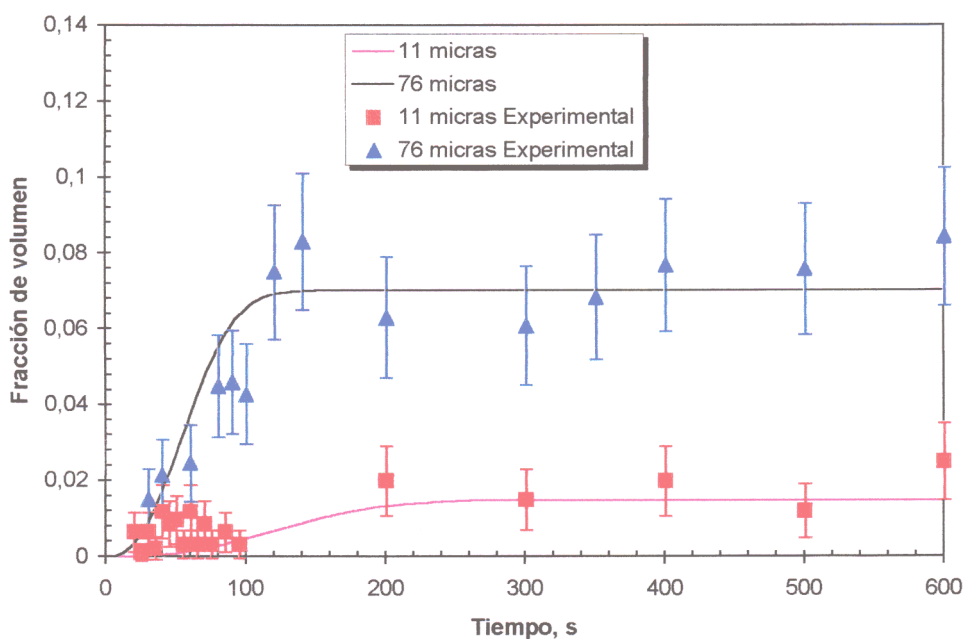


Figura 2.36: Evolución de la fracción de ferrita idiomórfica con el tamaño de grano para una temperatura de descomposición isotérmica de la austenita de 913 K.

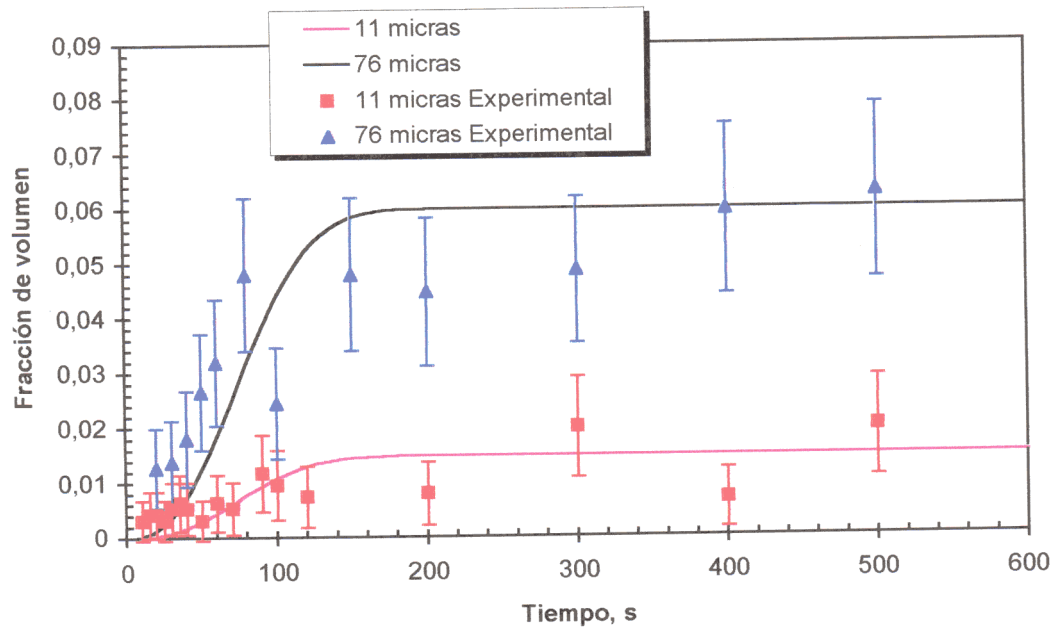


Figura 2.37: Evolución de la fracción de ferrita idiomórfica con el tamaño de grano para una temperatura de descomposición isotérmica de la austenita de 873 K.

En la Figura 2.38 se presenta una comparación entre los valores calculados teóricamente y los obtenidos experimentalmente. De esta figura se puede concluir que existe un acuerdo razonable entre los resultados experimentales y los calculados de acuerdo con la teoría para el crecimiento de la ferrita idiomórfica expuesta en este modelo de transformación.

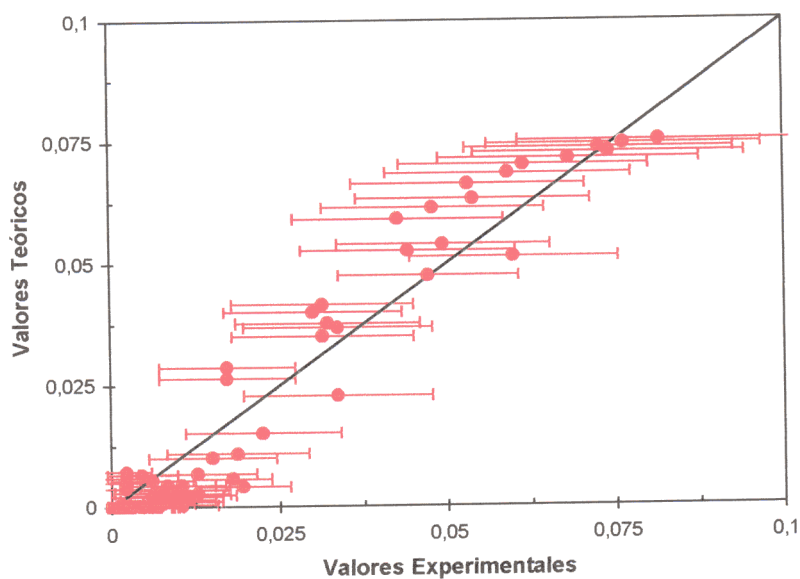


Figura 2.38: Comparación entre las fracciones de volumen calculadas y experimentales

2.5 Transformación de la Austenita en Perlita en el Acero

La perlita es una estructura laminar de ferrita y cementita (Fe_3C) que se forma a temperaturas iguales o inferiores a la del eutectoide. La austenita transforma por un mecanismo de origen difusional, en el cual el carbono y los elementos aleantes sustitucionales se redistribuyen entre la ferrita y la cementita. Los nódulos de perlita pueden nuclear en las fronteras de grano austenítico (acero eutectoides) o en las intercaras formadas por la ferrita alotriomórfica y la austenita (aceros hipoeutectoides). En la Figura 2.39 se muestra una micrografía en la que puede verse un grano austenítico donde la frontera de grano aparece tapizada de ferrita alotriomórfica. Tras la formación de ferrita, se produce un gradiente de carbono hacia el centro del grano austenítico que enriquece la austenita próxima al alotriomorfo, produciéndose en esta región la transformación perlítica.

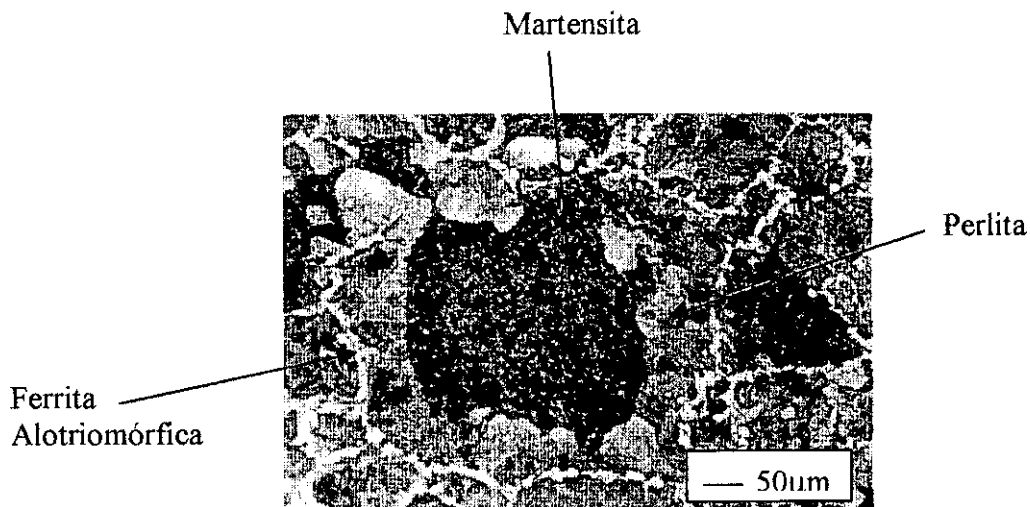


Figura 2.39: Micrografía que ilustra la formación de la perlita como resultado de un enriquecimiento en carbono de la austenita a causa de la transformación ferrítica anterior.

En este modelo, la perlita se forma cuando el enriquecimiento en carbono de la austenita cae dentro de la región del diagrama de equilibrio delimitada por la extrapolación de Hultren (Figura 1.16), es decir, la formada por las líneas de equilibrio austenita-cementita y austenita-ferrita. Las composiciones $x^{\gamma\theta}$, contenido en carbono de la austenita en equilibrio con la cementita y $x^{\gamma\alpha}$, contenido en carbono de la austenita en equilibrio con la ferrita, definen esta región para la temperatura T sobre el diagrama de equilibrio.

2.5.1 Nucleación de la perlita en el acero

El acero objeto de estudio en esta tesis es un acero de contenido medio en carbono (0,37%); por lo tanto, al ser un acero hipo-eutectoide, la primera transformación que tendrá lugar será la formación de ferrita alotriomórfica en el límite de grano austenítico. En la descomposición isotérmica de la austenita a una temperatura de 913 K, cuando la concentración en carbono de la austenita alcance el valor de la concentración del eutectoide, que para este acero es 0,5 % (Figura 2.6), se producirá sobre la intercara austenita-ferrita la nucleación de cementita y, por ende, la formación de perlita, ya que como se observa en la Figura 2.40, la transformación perlítica se inicia cuando aparece el primer núcleo de cementita quedando la austenita con una concentración que, en este caso, es de $x^{\gamma\theta}=0,45\%C$. A continuación se forma ferrita, y la austenita se enriquece hasta el valor de $x^{\gamma\alpha}=0,76\%C$, facilitando así la formación de cementita. Por lo tanto conviene establecer las condiciones para que tenga lugar la precipitación de cementita en la intercara austenita-ferrita alotriomórfica, puesto que este es el origen de la transformación perlítica.

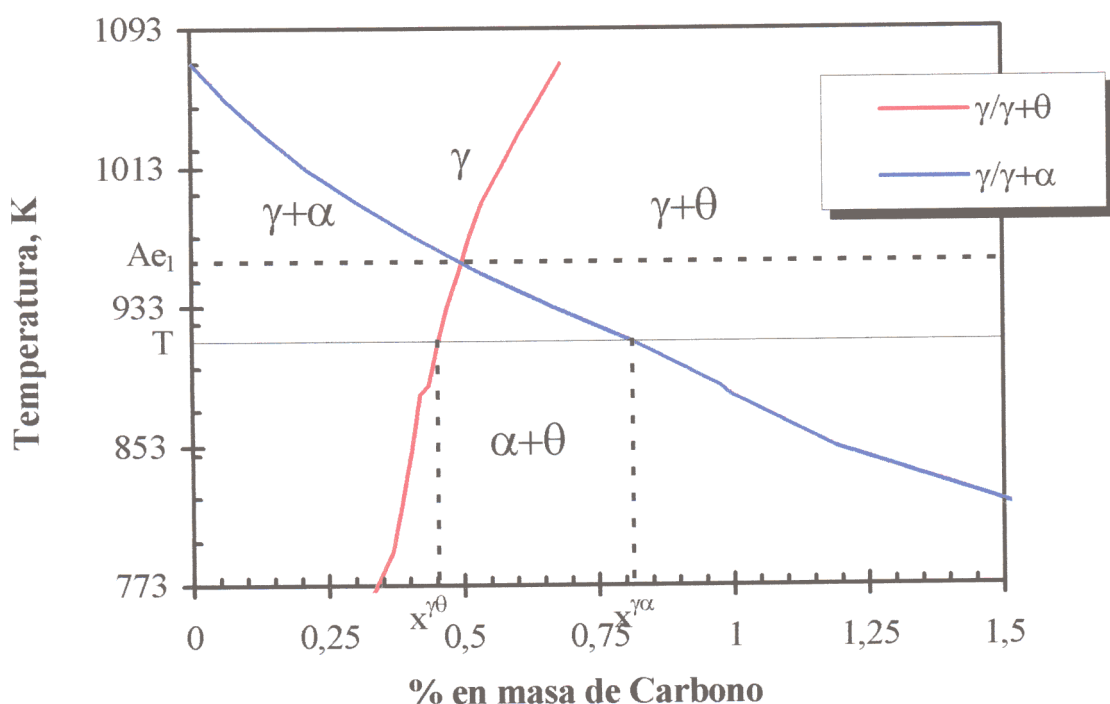


Figura 2.40: Extrapolación de Hultren calculada para el acero de estudio y cálculo de $x^{\alpha\theta}$ para la temperatura de $T=913$ K.

Aaronson *et al.* [171] establecieron las condiciones necesarias para la precipitación de cementita sobre una intercara móvil, como es el caso que nos ocupa. Establecieron que para que un embrión de cementita se transforme en un núcleo crítico, la velocidad de migración de la intercara ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir que el embrión de cementita crezca hasta convertirse en un núcleo crítico antes que la intercara se desplace una distancia equivalente a un parámetro de red de ferrita. El valor máximo de la velocidad de migración de la intercara austenita – ferrita para que se produzca precipitación sobre la misma según Aaronson *et al.* [171] se puede calcular a partir de la ecuación:

$$V_{\alpha\gamma}^* = \frac{-\alpha_\gamma^3 D_C^\gamma x^{\gamma\theta} \Delta G_V^3}{16(1 - \cos\psi) \sqrt{\pi k_B T \sigma_{\alpha\theta}^5 K}} \quad (2.62)$$

donde α_γ es el parámetro de red de la austenita, D_C^γ es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita a la temperatura de estudio, $x^{\gamma\theta}$ es la concentración de carbono a dicha temperatura en la intercara austenita-cementita, $k_B T$ es la energía térmica de vibración de un átomo en la celda unidad, K representa la relación, supuesto el núcleo crítico de la cementita en la intercara como un casquete esférico, entre el volumen del casquete esférico del núcleo crítico y una esfera del mismo radio, ΔG_V es el cambio de energía libre por unidad de volumen debido a la nucleación, $\cos\psi$ corresponde a una relación entre las energías interfaciales austenita – ferrita, $\sigma_{\alpha\gamma}$, y ferrita – cementita, $\sigma_{\alpha\theta}$, que se describe por la expresión $\cos\psi = \sigma_{\alpha\gamma}/2\sigma_{\alpha\theta}$.

En el presente trabajo el valor del parámetro de red de la austenita se ha calculado, en función del contenido de carbono y de la concentración de elementos aleantes en la misma, según el trabajo de Bhadeshia y Takahashi [121]. El valor de K utilizado en este estudio corresponde al aportado por Aaronson *et al.* [171] ($K = 10^{-2}$). Asimismo, el valor de la energía libre para la nucleación de cementita se calcula de acuerdo a la ecuación propuesta por Zener [134].

$$\Delta G_V = 6,9 \cdot 10^2 \left(\frac{T_E - T}{T} \right) \quad (2.63)$$

donde T_E y T son las temperaturas de descomposición eutectoide e isotérmica respectivamente, y el valor de ΔG_V se expresa en (J m^{-3}). El valor $\cos\psi$, se ha deducido a partir del valor aportado por Reed [42,157] para la energía interfacial $\sigma_{\alpha\gamma}$ y, para un valor de $\sigma_{\alpha\theta}$ determinado experimentalmente en el presente trabajo. El valor óptimo encontrado corresponde a $0,13 \text{ (J m}^{-2}\text{)}$, lo que proporciona un valor para $\cos\psi$ de $0,19$. Para ello se ha utilizado el siguiente procedimiento: A una determinada temperatura de descomposición isotérmica, se calcula experimentalmente el tiempo de aparición de la perlita. Una vez conocido este parámetro y sabiendo que la intercara ferrita-austenita se mueve a una velocidad descrita por la ecuación:

$$V_{\alpha\gamma} = \frac{\alpha_I}{2\sqrt{t}} \quad (2.64)$$

donde α_I es la constante de crecimiento parabólico (ecuación (1.43)) y t es el tiempo de mantenimiento isotérmico, podremos despejar el valor de la velocidad de migración $V_{\alpha\gamma}$ con la que se movía la intercara cuando se produjo la aparición de la perlita. Esta velocidad deberá de ser igual a $V_{\alpha\gamma}^*$, con lo cual se puede despejar de (2.62) el valor de $\sigma_{\alpha\theta}$. Este valor es característico de nuestro acero y como hemos supuesto que no existe dependencia térmica en la energía interfacial, este valor debería ser invariante con la temperatura de descomposición isotérmica considerada. Como se muestra en la Figura 2.41 existe una buena correlación entre los resultados experimentales y los calculados del tiempo de aparición de perlita a las dos temperaturas de descomposición isotérmica de la austenita ensayadas, 913 K y 873K.

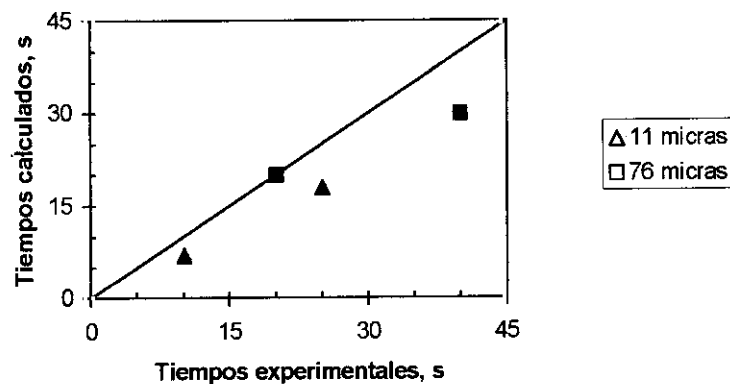


Figura 2.41: Tiempos de aparición de perlita obtenidos: a una temperatura de 913 K (rojo) y a 873 K (azul).

2.5.2 Cinética de crecimiento de la perlita en el acero

En este modelo la perlita se forma una vez que la concentración de carbono en la austenita, enriquecida por la transformación ferrítica previa, cae dentro de la región del diagrama de fases definida por la extrapolación de Hultren. La composición de las fronteras de fase y la velocidad de crecimiento fueron determinadas usando el modelo de Bhadeshia y Takahashi [121]. Existe una cierta discrepancia acerca del método de crecimiento más apropiado, para equilibrio o equilibrio, para la perlita. En el presente trabajo se ha considerado que, a diferencia de la ferrita, la perlita crece bajo condiciones de equilibrio, por lo que se debe considerar la difusión de elementos aleantes sustitucionales. La ecuación para la velocidad de crecimiento de la perlita cuando éste está controlado por la difusión de los elementos aleantes sustitucionales, (como se explicó en la sección 1.2.3 (ecuación 1.50), está dada por:

$$V_p^a = 12KD_x^{\gamma}\delta \frac{S^2}{S_{\alpha}S_{\theta}} \frac{(x_X^{\gamma\alpha} - x_X^{\gamma\theta})}{\bar{X}_X} \frac{1}{S} \left(1 - \frac{S_C}{S}\right) \quad (2.65)$$

El factor $KD_x^{\gamma}\delta$ se ha determinado de acuerdo a la ecuación (1.51). El espaciado interlaminar S se ha considerado como $2S_C$, donde S_C viene dado por la ecuación (1.47). En dicha ecuación se ha considerado el cambio de entalpía propuesto por Zener [134] para la descomposición eutectoide ($\Delta H = 4,19 \cdot 10^6 \text{ (Jm}^{-3}\text{)}$). La relación entre S_{α} y S_{θ} se ha supuesto que es 7.

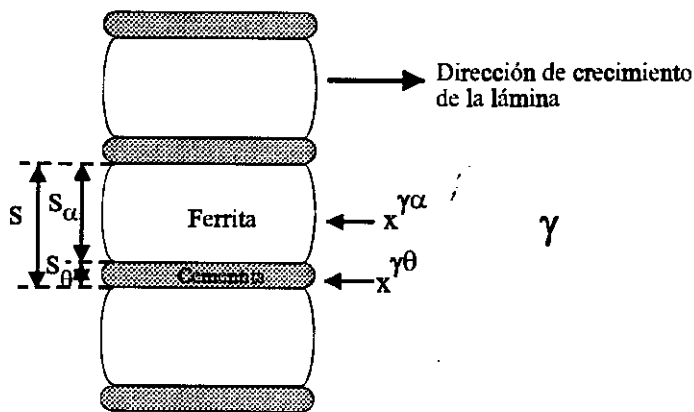


Figura 2.42: Esquema de los espaciados interlaminares y composiciones usadas en el modelo de crecimiento de perlita en austenita.

La Figura 2.42 ilustra un esquema de los espaciados de las láminas dentro de una colonia perlítica. Takahasi encontró un buen acuerdo entre los espaciados interlaminares experimentales y calculados y las velocidades de crecimiento [121].

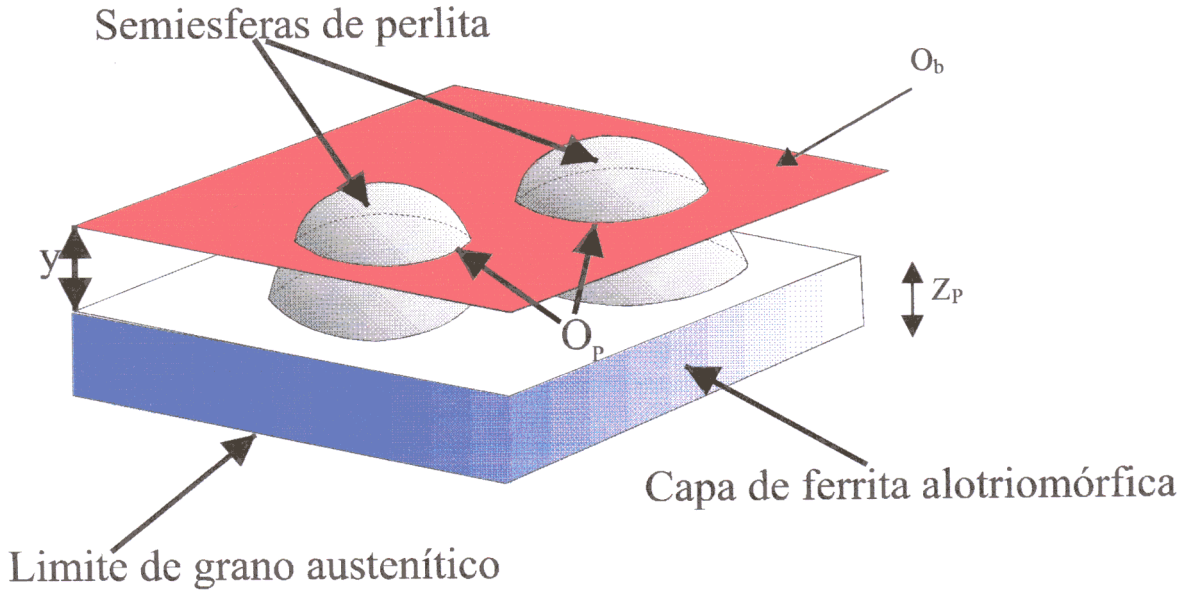


Figura 2.43: Esquema del modelo empleado para describir el crecimiento de perlita.

La cinética de la reacción perlítica puede ser tratada mediante el análisis de Mehl-Johnson-Avrami, usando un tratamiento similar al empleado en el cálculo de la fracción de volumen de ferrita alotriomórfica en la sección 2.3.4. Considerando partículas semiesféricas de radio r_p nucleando a una velocidad I_p en la intercara austenita – ferrita y creciendo a una velocidad constante V_p^a , las semiesferas intersectan a una distancia y de la intercara con un plano paralelo a la misma, formando un disco de área $\pi r_p^2 = \pi \{ (V_p^a)^2 (t - \tau)^2 - y^2 \}$ (Figura 2.43). El cambio en el área extendida sobre el plano debido a las semiesferas que crecen desde la intercara ferrita – austenita en el intervalo de tiempo desde τ hasta $\tau + d\tau$ es entonces:

$$dO_p^e = \pi O_b I_p \left[(V_p^a)^2 (t - \tau)^2 - y^2 \right] d\tau \quad (2.66)$$

donde O_b es el área del plano de ferrita alotriomórfica donde nuclea la perlita. Procediendo como en la sección anterior 2.3.4, e integrando sobre todos los planos de intersección y desde cero hasta infinito, encontramos que la fracción de perlita formada es:

$$V_p = \frac{V_p^v}{\chi V} = 1 - \exp \left\{ -S_{V_p} V_p^a t \left[\int_0^1 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi}{3} I_p (V_p^a)^2 t^3 (1 - 3\phi^2 - 2\phi^3) \right\} d\phi \right] \right\} \quad (2.67)$$

donde $S_{V_p} = \frac{3,35}{d_f - 2Z_p}$ es la densidad de superficie disponible para la nucleación de

perlita, siendo Z_p el semiespesor del alotriomorfo formado antes de aparecer la perlita, en la primera parte de la descomposición isotérmica de la austenita e, I_p es la velocidad de nucleación por unidad de área de frontera ferrita alotriomórfica – perlita. La fracción de equilibrio de perlita, χ , se calcula a partir del diagrama de equilibrio con la extrapolación de Hultren, pudiendo ser expresada mediante la ecuación:

$$\chi = \frac{x^{r\alpha} - x^{r\theta}}{x^{r\alpha} - x} \quad (2.68)$$

2.5.3 Resultados y validación experimental del modelo de transformación de la austenita en perlita en el acero

2.5.3.1 Efecto del tamaño de grano austenítico y de la temperatura

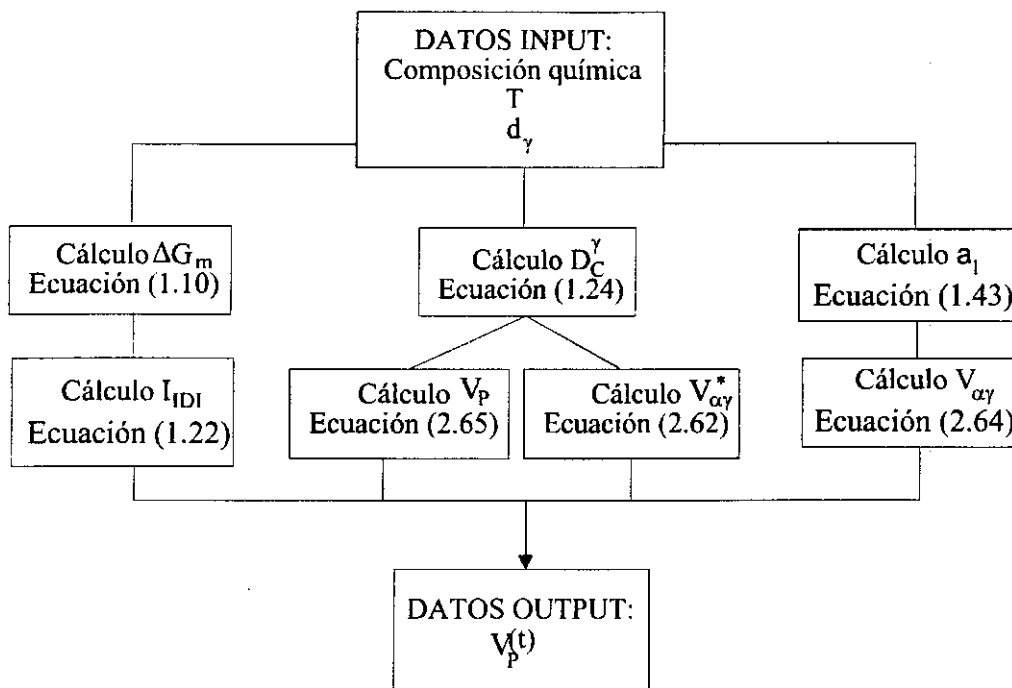
En el tratamiento matemático anteriormente expuesto, la velocidad de nucleación por unidad de área de frontera ferrita alotriomórfica – perlita (I_p) se calcula a partir de la ecuación (1.22) y los datos de la Tabla 2.3, suponiendo nucleación en caras, aristas y esquinas. En el cálculo de esta velocidad de nucleación, se ha considerado el valor de Q propuesto por Reed [42] ($Q = 240$ (kJ mol⁻¹)). Asimismo, el valor para la energía libre crítica, G^* , tiene la forma $G^* = \sigma_{a\theta}^3 / \Delta G_v^2$. En esta expresión, $\sigma_{a\theta}$ tiene un valor de 0,13

(J m^{-2}) e ΔG_I (cambio de energía libre para la nucleación por unidad de volumen) está relacionado con ΔG_m a través de la ecuación (1.21). Los datos más característicos calculados para la transformación perlitica se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8

Parámetros más característicos en el cálculo de la evolución de la fracción de volumen de ferrita idiomórfica con el tiempo

T (K)	ΔG_I (kJ m^{-3})	D_C^{γ} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	S_{I_p} (m^{-1})		$V_{\alpha\gamma}^*$ (m s^{-1})	I_p ($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
			11 μm	76 μm		
913	$-354,2 \cdot 10^2$	$1,20 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^9$
873	$-590,8 \cdot 10^2$	$5,02 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^8$



Esquema 4: Diagrama de flujo para el cálculo de la fracción de volumen de perlita.

En el esquema 4 se representa el diagrama de flujo del programa informático desarrollado para calcular la fracción de volumen de perlita (V_p) formada durante la descomposición isotérmica de la austenita. Como se ha señalado anteriormente esta fracción de volumen se

puede obtener en cada instante de la descomposición isotérmica a partir, exclusivamente, de tres datos “input” conocidos.

En el modelo propuesto en el presente trabajo, la perlita nuclea en la intercara ferrita-austenita cuando ésta se mueve lo suficientemente lenta. Por lo tanto, el primer factor a tener en cuenta es la evolución de la velocidad de migración de la intercara con la temperatura y el tamaño de grano.

Aplicando la ecuación (2.62) se puede calcular la velocidad máxima a la cual puede nuclear la cementita en la intercara móvil de ferrita – austenita y, por tanto, formarse perlita. Es interesante comparar este resultado con los valores de velocidad de migración de la intercara de ferrita – austenita en el acero para los dos tamaños de grano austeníticos estudiados, obtenidos a partir de la ecuación (2.64).

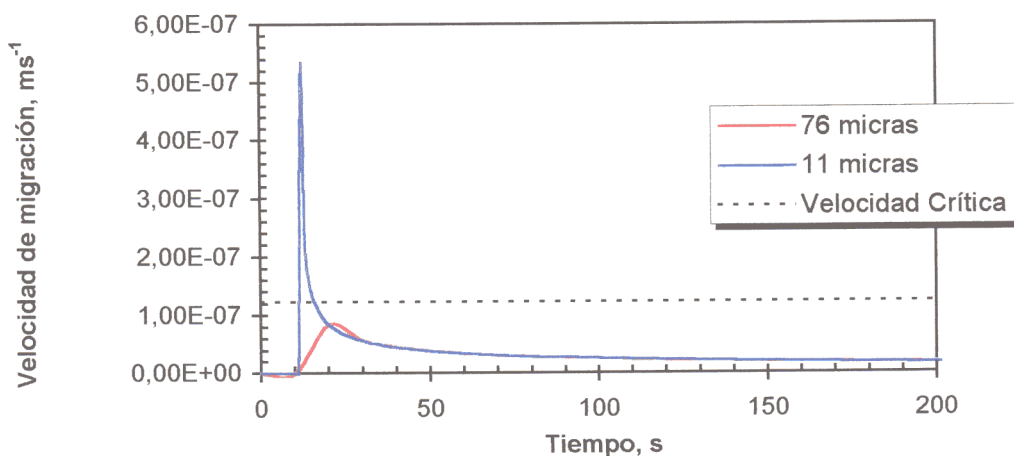


Figura 2.44: Evolución de la velocidad de migración de la intercara con el tamaño de grano austenítico para una temperatura de descomposición isotérmica de la austenita de 913 K.

En la Figura 2.44 se muestra cómo varía la velocidad de migración de la intercara para el acero estudiado con tamaños de grano austenítico de $11\mu\text{m}$ y $76\mu\text{m}$ durante la transformación isotérmica a una temperatura de 913 K. Para el grano pequeño, la velocidad de migración de la intercara es muy alta, ya que existen muchos puntos de nucleación disponibles para la ferrita alotriomórfica en la frontera de grano austenítico y por tanto la

cinética es muy rápida. Sin embargo no aparecerá perlita hasta que la velocidad de migración sea menor que la velocidad crítica y el contenido en carbono de la austenita que no ha transformado caiga dentro de la región formada por la extrapolación de Hultren. Sin embargo, para el caso de un tamaño de grano grande, la cinética de formación de ferrita es muy lenta debido a que el número de lugares de nucleación es muy bajo en comparación con el caso de un tamaño de grano pequeño, por lo tanto la velocidad de migración de la intercara es baja, permaneciendo siempre por debajo del valor de migración crítico para que se produzca precipitación en la intercara. En este caso la formación de perlita vendrá determinada por el grado de enriquecimiento del grano austenítico, produciéndose la transformación perlítica cuando el contenido en carbono de la austenita caiga dentro de la extrapolación de Hultren.

En las Figuras 2.45 y 2.46 se presenta la evolución de la formación de perlita con el tamaño de grano austenítico para las temperaturas de descomposición isotérmica de 913 K y 873 K respectivamente. Puede observarse que debido a la rápida cinética de formación de la ferrita alotriomórfica, y por tanto del rápido enriquecimiento del grano austenítico, la formación de perlita en el caso de un tamaño de grano pequeño es mucho más rápida que para el caso de un tamaño de grano grande. La fracción de volumen final de perlita que se forma depende de la temperatura de descomposición isotérmica, ya que, al bajar la temperatura y aumentar el subenfriamiento, se potenciará la transformación eutectoide, por lo tanto se alcanzarán antes las condiciones de formación de perlita, aumentando la fracción de volumen final de la misma.

Como en los anteriores modelos, además de las curvas teóricas para la evolución de la fracción de perlita con el tiempo para una temperatura de mantenimiento isotérmico de 913 K y 873 K, en las Figuras 2.45 y 2.46 se representan también los resultados experimentales obtenidos por tratamientos isotérmicos interrumpidos por temple. La cuantificación de las fracciones de volumen de perlita formada se ha evaluado de acuerdo con los procedimientos descritos en las secciones 2.1.5 y 2.1.6.

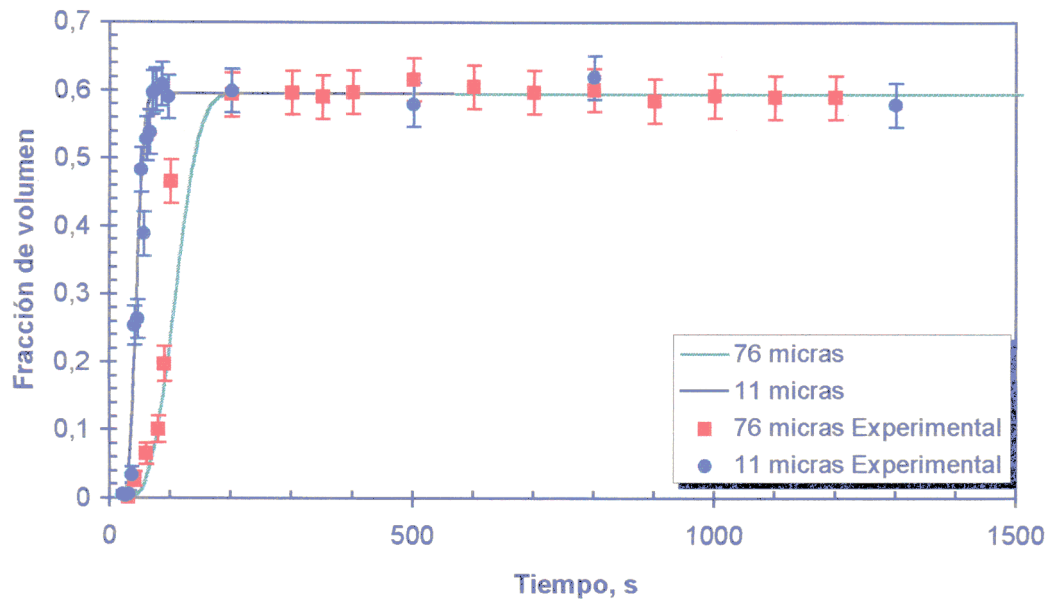


Figura 2.45: Evolución de la formación de perlita con el tamaño de grano austenítico para una temperatura de 913 K.

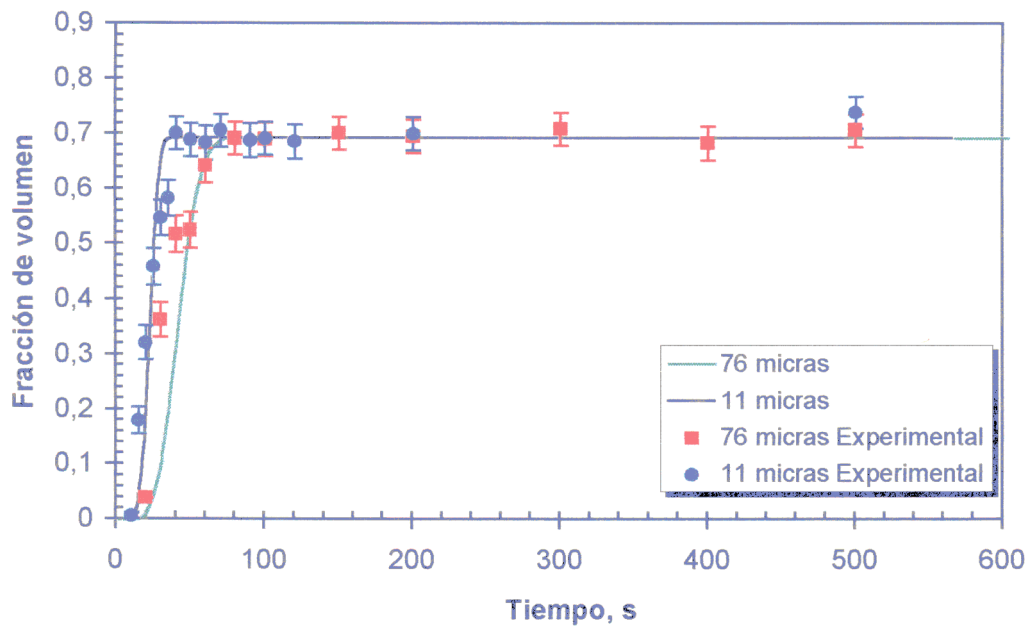


Figura 2.46: Evolución de la formación de perlita con el tamaño de grano austenítico para una temperatura de 873 K.

2.5.3.2 Modo de crecimiento de la perlita

En el presente trabajo hemos supuesto que durante el crecimiento de la perlita se produce un reparto de los diferentes elementos aleantes entre la cementita y la ferrita, de forma que el crecimiento es por mecanismos de PLE, controlado por el elemento que difunda más lentamente, en este caso el manganeso. Otros autores sostienen que el mecanismo de crecimiento, debido al rango de temperaturas en el que se produce la transformación perlítica, debería ser de paraequilibrio, pues la difusión de elementos como el Mn es muy baja a esta temperatura. En detrimento de esta última hipótesis cabría decir que la distancia que han de recorrer los elementos aleantes es muy pequeña (aproximadamente la mitad del espaciado interlaminar), con lo cual, aunque la temperatura de estudio sea baja para suponer la difusión de elementos más pesados que el carbono, puede que sea lo suficiente para considerar la difusión de corto alcance.

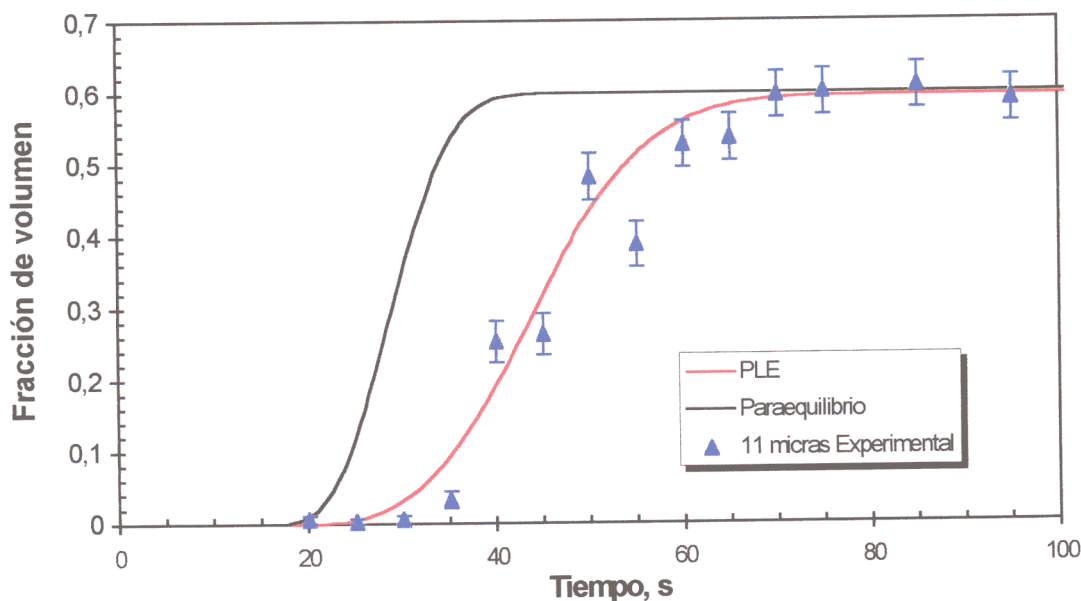


Figura 2.47: Crecimiento de perlita bajo un mecanismo de paraequilibrio frente a equilibrio para una temperatura de 913 K y un tamaño de grano austenítico de 11 μm .

En la Figura 2.47 se muestran los resultados obtenidos bajo el supuesto de un crecimiento bajo paraequilibrio y bajo PLE. Evidentemente, al suponer PLE en vez de paraequilibrio, la velocidad de transformación disminuirá, ya que ahora la transformación pasará a estar

controlada por la difusión de un tercer elemento aleante como es el manganeso, mucho más lento en su difusión que el carbono. A partir de los resultados experimentales superpuestos a la curva teórica, se observa que el modo de crecimiento bajo PLE se adapta mejor a la realidad, sobre todo cuando la transformación ocurre de forma muy rápida (tamaño de grano austenítico pequeño), como es el caso mostrado en la Figura 2.47.

Las Figuras 2.45 y 2.46 muestran un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y los experimentales obtenidos en este acero, para temperaturas de 913 K y de 873 K. Asimismo, de los resultados de ambas figuras se desprende que la fracción de volumen de perlita alcanzada tras el tratamiento térmico aumenta a medida que desciende la temperatura de descomposición isotérmica. De acuerdo con la Figura 2.47, puede apreciarse que el modo de crecimiento de la perlita más ajustado a la realidad experimental es el de equilibrio local o PLE. En la Figura 2.48 se presenta una comparación entre los valores calculados teóricamente y los obtenidos experimentalmente. De esta figura se puede concluir que existe una magnífica correlación entre los resultados experimentales y los calculados para la formación de perlita por descomposición isotérmica de la austenita.

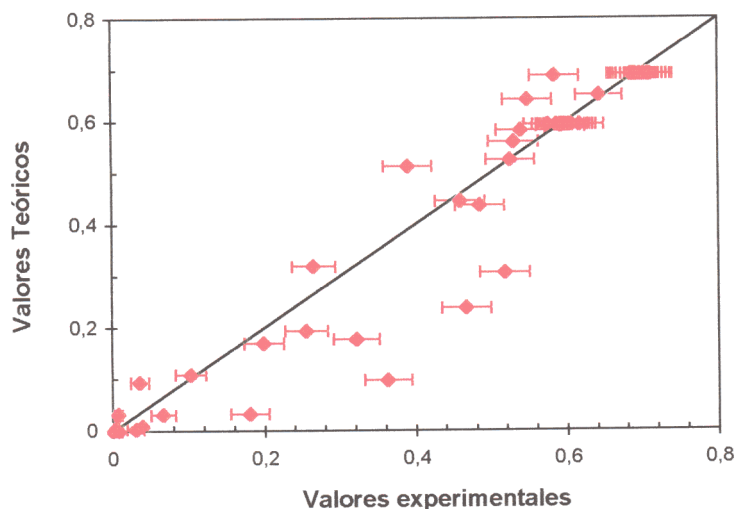


Figura 2.48: Comparación entre los datos experimentales y calculados.

En las Figuras 2.49 a 2.52 se muestran las microestructuras del acero estudiado, obtenidas para distintas temperaturas de descomposición isotérmica y diferentes tiempos de mantenimiento.

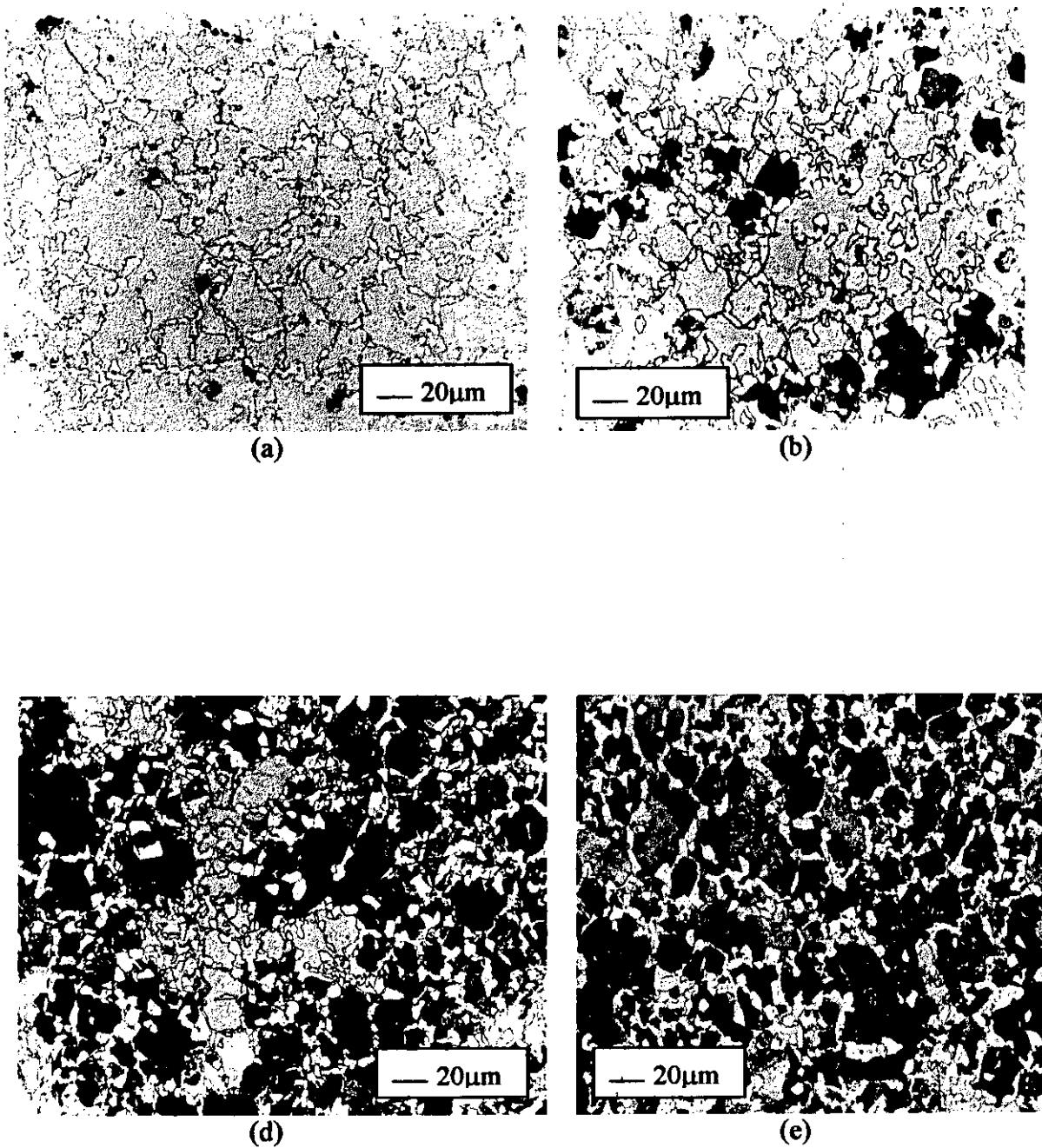


Figura 2.49: Microestructuras obtenidas tras la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 11 μm a 913 K durante (a) 25 s, (b) 55 s, (c) 75 s y (d) 95 s.

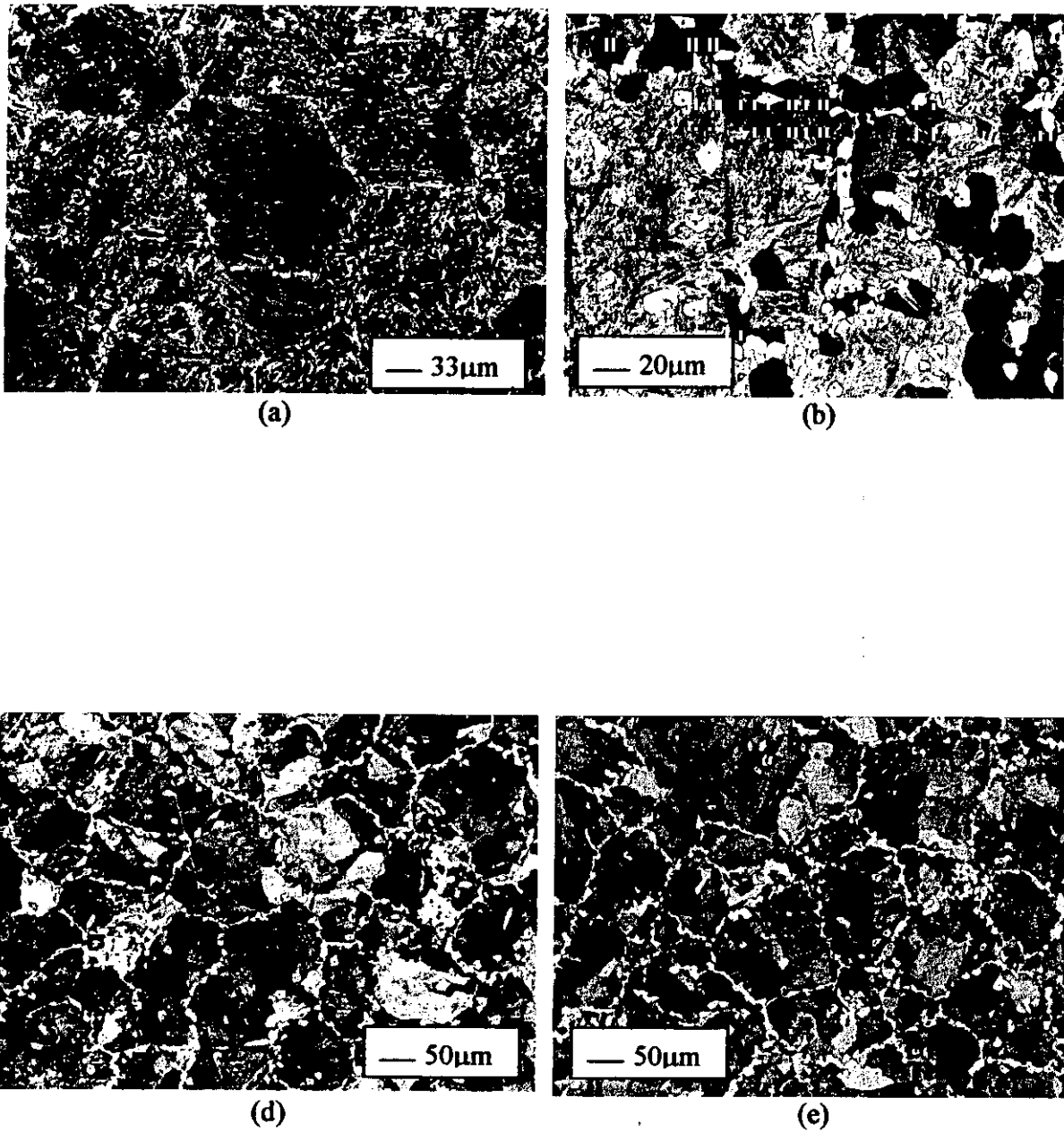


Figura 2.50: Microestructuras obtenidas tras la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 76 μm a 913 K durante (a) 18 s, (b) 80 s, (c) 350 s y (d) 1200 s.

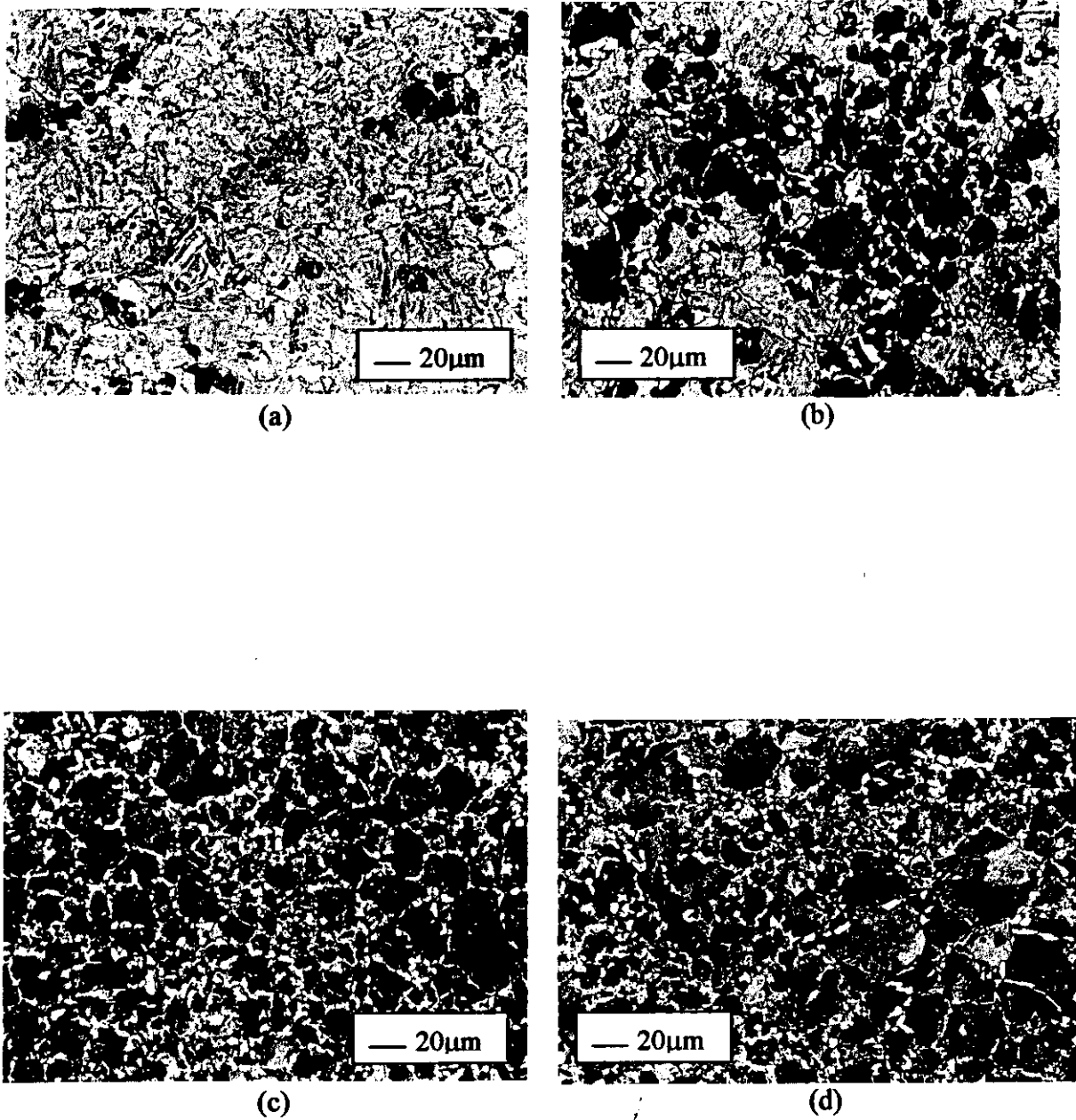


Figura 2.51: Microestructuras obtenidas tras la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 11 μm a 873 K durante (a) 15 s, (b) 30 s, (c) 75 s y (d) 3600 s.

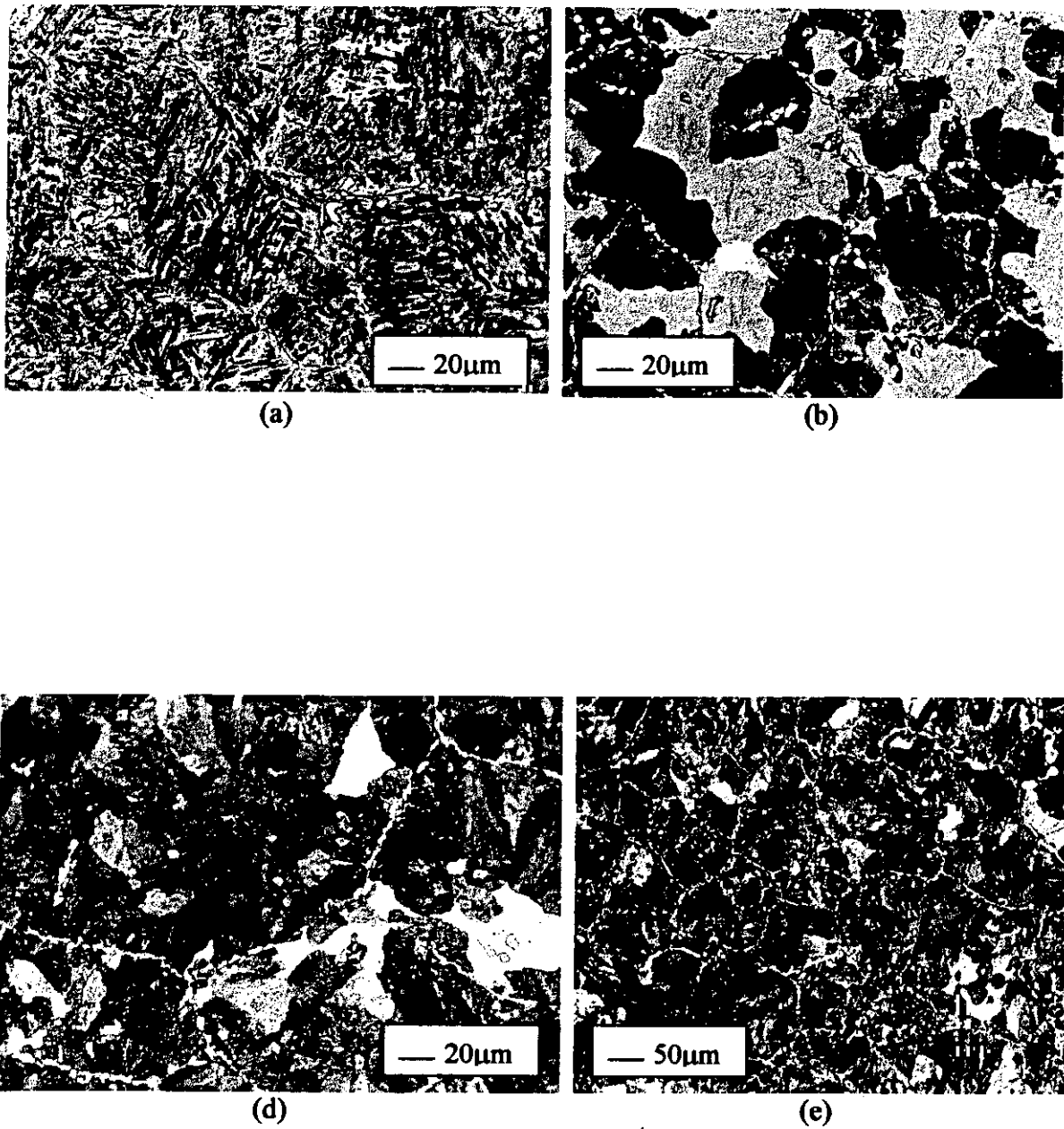


Figura 2.52: Microestructuras obtenidas tras la descomposición isotérmica de la austenita con un tamaño de grano de 76 μm a 873 K durante (a) 20 s, (b) 40 s, (c) 60 s y (d) 3600 s.

2.6 Cálculo de la Variación Relativa de Longitud. Modelo Dilatométrico

Debido a que el análisis dilatométrico es la técnica experimental más eficaz y utilizada en el estudio de las transformaciones de fase en estado sólido, en la presente sección se va a tratar de calcular la variación relativa de longitud debido a la aparición de nuevas fases durante la descomposición isotérmica de la austenita. El propósito con el que se emprende este trabajo es con el de encontrar otro método de validación para el modelo presentado. Así, además de la propia validación metalográfica realizada, podremos contar con la dilatometría de alta resolución como otra herramienta útil para comprobar el modelo.

Si suponemos que una muestra dilata isotrópicamente, la variación de longitud de la muestra ΔL con respecto a su longitud inicial a temperatura ambiente L_o (variación relativa de longitud) puede calcularse a partir de la variación de volumen ΔV con respecto al volumen inicial de la muestra a temperatura ambiente V_o (variación relativa de volumen) como sigue:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \left(1 + \frac{\Delta L}{L_o}\right)^3 - 1 \quad (2.69)$$

Las variaciones relativas de longitud son siempre mucho menores que la unidad (≈ 0.014) por lo que podemos considerar la siguiente aproximación:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \left(1 + 3 \frac{\Delta L}{L_o}\right) - 1 \quad (2.70)$$

Por tanto,

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{\Delta V}{3V_o} = \frac{V - V_o}{3V_o} \quad (2.71)$$

El volumen de la muestra a una temperatura dada puede ser calculado a partir del volumen de las celdas y las fracciones de volumen de las fases presentes en la microestructura a dicha temperatura. Así, partiendo de un estado inicial constituido por la fase austenita, el volumen inicial de la muestra a una determinada temperatura de descomposición isotérmica T vendría dado por la siguiente expresión:

$$V_0 = a_\gamma^3 \quad (2.72)$$

donde a_γ es el parámetro de red de la austenita para la temperatura T . La dependencia térmica del parámetro de red de la austenita está dada por la ecuación:

$$a_\gamma = a_{\gamma_0} [1 + \beta_\gamma (T - 300)] \quad (2.73)$$

donde a_{γ_0} es el parámetro de la austenita a temperatura ambiente y β_γ es el coeficiente de dilatación lineal de la austenita que en este trabajo ha sido medido por técnicas dilatométricas obteniéndose el valor de $\beta_\gamma = 2,265 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$. El parámetro de red de la austenita a temperatura ambiente vendrá condicionado por la composición de la misma, es decir, por los elementos aleantes. El valor de este parámetro de red ha sido calculado como una función de la composición de acuerdo a los trabajos de Bhadeshia y Takahashi [121]

$$a_{\gamma_0} = 3,573 + 0,033C + 0,00095Mn - 0,0002Ni + 0,0006Cr + 0,0031Mo + 0,0018V \quad (2.74)$$

donde 3,573 Å es el parámetro de red del hierro FCC, a_{γ_0} se obtiene en Å y las composiciones deben introducirse en % en masa.

A medida que se produce la descomposición de la austenita, la contribución a la dilatación proviene de la aparición de nuevas fases como ferrita alotriomórfica, idiomórfica y perlita. Por lo tanto, el volumen de la probeta a la temperatura de descomposición, suponiendo que se produce una transformación de la austenita en ferrita y perlita vendrá dado por:

$$V = 2a_{\alpha}^3(T)V_{\alpha}(T) + \frac{1}{3}[a_{\theta}(T)b_{\theta}(T)c_{\theta}(T)]V_{\theta}(T) + a_{\gamma}^3(T)V_{\gamma}(T) \quad (2.75)$$

donde $V_{\alpha,\theta,\gamma}$ son las fracciones de volumen de las fases ferrita, cementita y austenita, respectivamente a la temperatura T , a_{α} es el parámetro de red de la ferrita, a_{γ}^* es el parámetro de red de la austenita enriquecida y a_{θ} , b_{θ} y c_{θ} son los parámetros de red de la cementita, todos a la temperatura T de descomposición isotérmica de la austenita.

El valor 2 y 1/3 delante de los volúmenes de celda de la ferrita y cementita, respectivamente, ponen de manifiesto que el volumen atómico de la austenita es el doble que el de la ferrita y 3 veces más pequeño que el de la cementita. Mientras que la celda de austenita es una celda cúbica centrada en las caras y contiene 4 átomos de Fe, la celda de ferrita es cúbica centrada en el cuerpo y contiene 2 átomos de Fe y la de la cementita es una celda ortorrómbica que contiene 12 átomos de Fe.

Los parámetros de red de las celdas a una temperatura T han sido calculados en función de los coeficientes de dilatación lineal β_{α} y β_{θ} de las mismas.

$$a_{\alpha} = a_{\alpha_o} [1 + \beta_{\alpha} (T - 300)] \quad (2.76)$$

$$a_{\theta} = a_{\theta_o} [1 + \beta_{\theta} (T - 300)] \quad (2.77)$$

$$b_{\theta} = b_{\theta_o} [1 + \beta_{\theta} (T - 300)] \quad (2.78)$$

$$c_{\theta} = c_{\theta_o} [1 + \beta_{\theta} (T - 300)] \quad (2.79)$$

donde a_{α_o} es el parámetro de red de la ferrita a temperatura ambiente y a_{θ_o} , b_{θ_o} y c_{θ_o} son los parámetros de red de la cementita. El parámetro de red de la ferrita a temperatura ambiente fue considerado el del hierro puro, aproximación perfectamente asumible si se tiene en cuenta el bajo contenido en carbono de la celda (0,02 % en peso), en tal caso $a_{\alpha_o} = 2,866 \text{ \AA}$ [121]. Los valores de los parámetros de red de la cementita a temperatura ambiente según Stuart y Ridley [173] son $a_{\theta_o} = 4,5246 \text{ \AA}$, $b_{\theta_o} = 5,0885 \text{ \AA}$ y $c_{\theta_o} = 6,7423$

Å. El valor del coeficiente de dilatación lineal de la ferrita considerado en los cálculos fue medido experimentalmente $\beta_\alpha = 1,244 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$. En el caso de la cementita, el coeficiente de dilatación lineal aumenta con la temperatura [173]. Usando datos publicados por Stuart y Ridley [173] se ha calculado una función que expresa la variación de dicho parámetro con la temperatura,

$$\beta_\theta = 6,0 \cdot 10^{-6} (T-273) + 1,0 \cdot 10^{-11} (T-273)^2 \quad (2.80)$$

donde T es la temperatura en K.

De acuerdo con el diagrama de fases para el Fe-C, las fracciones de volumen de ferrita y cementita dentro de la perlita están definidas por:

$$V_\alpha^P = 0,88V_P \quad (2.81)$$

$$V_\theta^P = 0,12V_P \quad (2.82)$$

Teniendo esto en consideración, podemos obtener a partir de las ecuaciones (2.71), (2.72) y (2.75) el valor de la variación relativa de longitud producido por la descomposición isotérmica de la austenita:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \left[\frac{\left\{ 2V_\alpha \alpha_\alpha^3(T) + \left[2\alpha_\alpha^3(T)V_\alpha^P + \frac{1}{3}[a_\theta(T)b_\theta(T)c_\theta(T)]V_\theta^P \right] + (1-V_\alpha-V_P)\alpha_\gamma^{*3}(T) \right\} - \alpha_\gamma^3}{\alpha_\gamma^3} \right] \quad (2.83)$$

donde V_α y V_P son las fracciones de ferrita y perlita, respectivamente, en el acero.

El último término que falta por determinar es el cambio del parámetro de red de la austenita que permanece sin transformar, la cual aumenta su concentración en carbono a medida que se produce la transformación.

Aplicando el balance de masas en el diagrama de fases, el enriquecimiento en carbono de la austenita a medida que evoluciona la transformación viene dado por la ecuación:

$$x_\gamma^* = \bar{x} + V_\alpha \left[\frac{\bar{x} - x^{\alpha\gamma}}{1 - V_\alpha} \right] \quad (2.84)$$

El enriquecimiento de la austenita se produce por la formación de ferrita y no por la formación de perlita. Como se mostró en la sección 1.2, la formación de perlita empieza cuando nuclean sobre la intercara ferrita-austenita precipitados de cementita, con lo que el empobrecimiento de la austenita de alrededor de estos precipitados facilita la formación de ferrita que, a su vez, expulsa más carbono hacia la austenita. Este carbono, sin embargo, no se difunde en la austenita, pues inmediatamente se forma otro precipitado de cementita. En definitiva, el balance neto entre el carbono que llega a la austenita y el que sale de ella es nulo. No hay enriquecimiento (Figura 2.53).

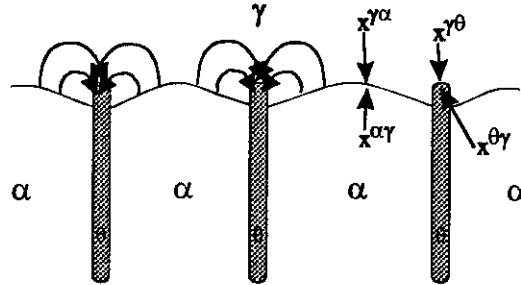


Figura 2.53: Esquema del movimiento del carbono en la austenita durante la formación de perlita.

El parámetro de red de la austenita a medida que se produce la transformación es [174]:

$$a_\gamma^* = [\alpha_{\gamma 0} + 0,033(x_\gamma^* - \bar{x})] [1 + \beta_\gamma (T - 300)] \quad (2.85)$$

2.6.1 Resultados y validación experimental del modelo dilatométrico

Los cálculos teóricos anteriormente expuestos han sido comprobados experimentalmente por medio de un dilatómetro de alta resolución DT1000. En la Figura 2.54 se muestra un ejemplo de la curva experimental de variación relativa de longitud que se produce en el acero por la descomposición isotérmica de la austenita efectuada a una temperatura y un tiempo determinados. Concretamente, en esta figura se representa la variación relativa de longitud de la muestra dilatométrica tras 200 s de mantenimiento isotérmico a la temperatura de 913 K. Este resultado se ha de comparar con la variación relativa de longitud calculada teóricamente a partir de las fracciones de volumen de las fases predichas por el modelo expuesto anteriormente para esa temperatura y ese tiempo de mantenimiento.

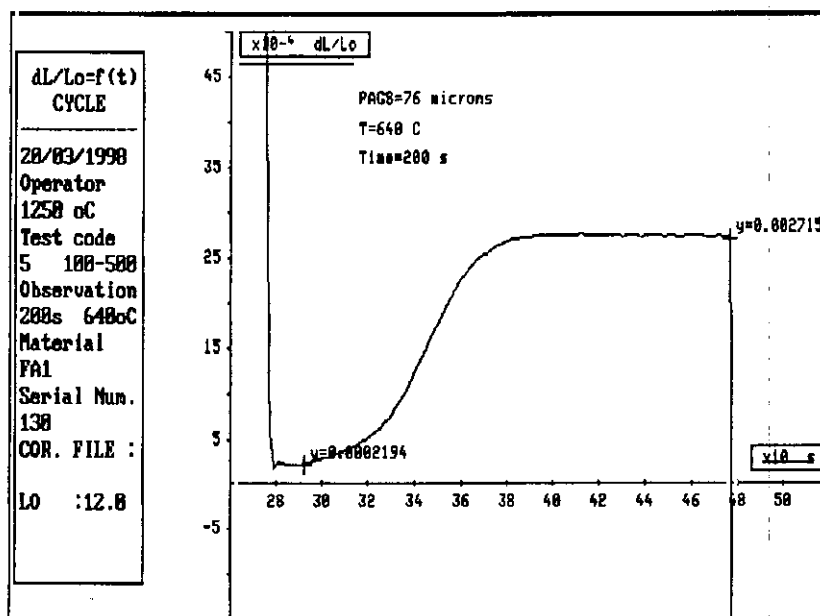


Figura 2.54: Variación relativa de longitud debida a la descomposición isotérmica de la austenita a la temperatura de 913 K durante 200 s en el acero de estudio.

En las Figuras 2.55, 2.56 y 2.57 se representan los resultados obtenidos para las temperaturas de 973 K, 913 K y 873 K y para los tamaños de grano estudiados, 11 μm y 76 μm . El acuerdo entre los datos calculados y los obtenidos experimentalmente es

significativo. En la Figura 2.58 se representa la correlación entre los resultados experimentales y los calculados a partir del modelo para todas las temperaturas de mantenimiento isotérmico y tamaños de grano austenítico. Puede comprobarse que existe una correlación muy buena entre ellos, con lo cual la dilatometría constituye otra herramienta de validación experimental, además de la metalografía, que confirma los resultados teóricos predichos por el modelo para la evolución de la descomposición isotérmica de la austenita.

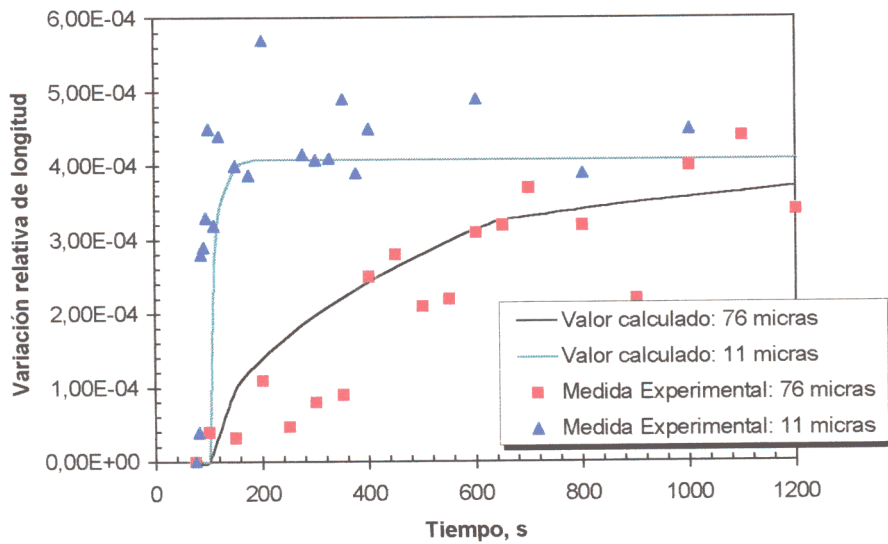


Figura 2.55: Evolución de la variación relativa de longitud con el tiempo para la temperatura de descomposición isotérmica de 973 K.

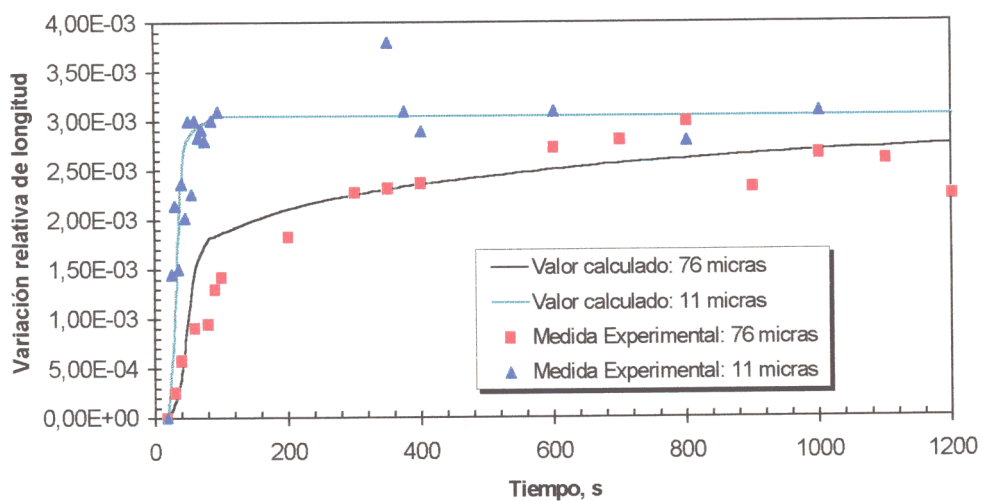


Figura 2.56: Evolución de la variación relativa de longitud con el tiempo para la temperatura de descomposición isotérmica de 913 K.

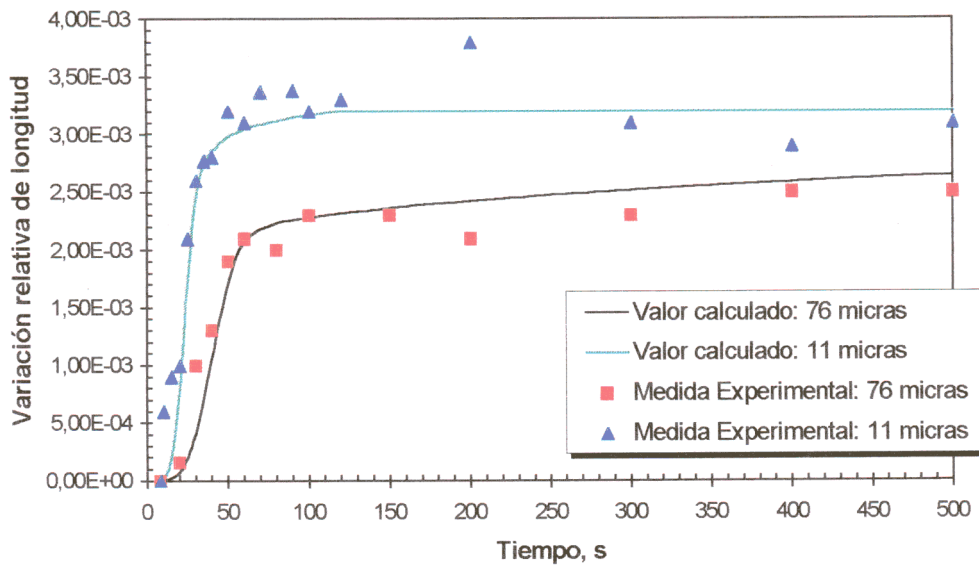


Figura 2.57: Evolución de la variación relativa de longitud con el tiempo para la temperatura de descomposición isotérmica de 873 K.

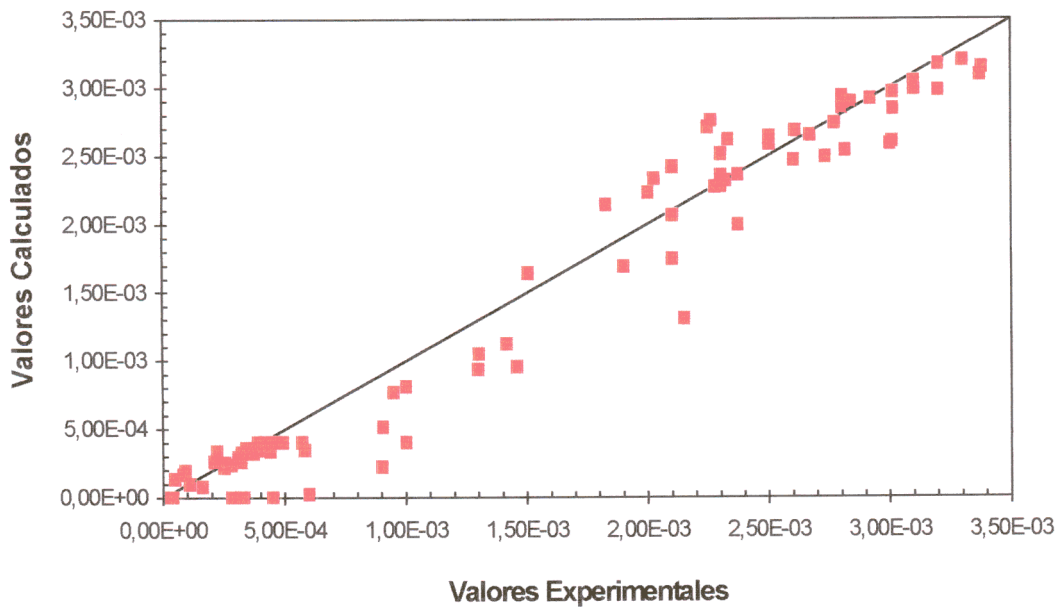


Figura 2.58: Comparación entre los valores calculados teóricamente y experimentalmente de la variación relativa de longitud.

CAPITULO 3

Aplicaciones y validez del modelo

En los capítulos anteriores se ha presentado un modelo cinético y termodinámico que predice las fracciones de volumen de ferrita alotriomórfica, idiomórfica y perlita formadas en un acero durante la descomposición isotérmica de la austenita. Se han descrito los procesos físicos que tienen lugar durante dicha transformación y las hipótesis simplificadoras que fue necesario asumir para poder desarrollar un modelo fiable y de utilidad, no sólo a la hora de describir los procesos que tiene lugar, sino también, para poder aplicarlo desde un punto de vista tecnológico. En el presente capítulo se quiere dar una visión tanto del rango de validez en el cual este modelo es aplicable, como de las limitaciones del mismo. También se presentarán las aplicaciones más importantes desde un punto de vista práctico.

3.1 Rango de Validez y Limitaciones del Modelo

El presente modelo ha sido desarrollado a partir de conceptos termodinámicos, con lo cual debe ser válido, en principio, para aceros con cualquier composición química. Sin embargo, es cierto que algunos factores provienen de datos aparecidos en la literatura para aceros con composición específica. Considerando estas limitaciones, el modelo estudiado es perfectamente aplicable a aceros cuya composición química caiga dentro de los rangos expuestos en la Tabla 3.1, aunque ciertas desviaciones sobre dichos rangos de composición no significa, en principio, que el modelo no sea aplicable, sino que se espera una menor exactitud en los resultados obtenidos.

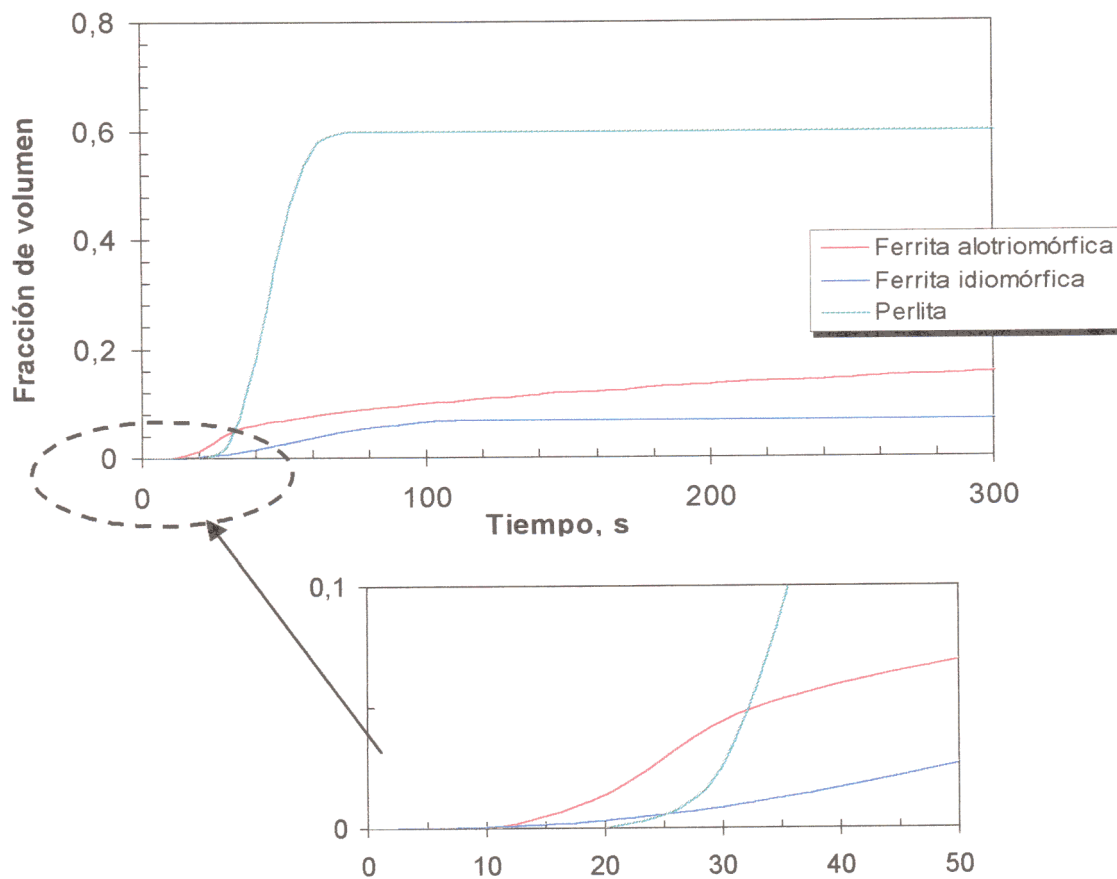


Figura 3.1: Evolución de la descomposición isotérmica de la austenita a 913 K para el acero ensayado en este trabajo.

Tabla 3.1

Rangos de composición (% en masa) donde es aplicable el modelo propuesto

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Cu	Al
0,2-0,8	0,0-2,0	0,0-3,0	0,0-4,0	0,0-0,8	0,0-0,4	0,0-0,2	0,0-0,02	0,0-0,5	0,0-0,5

En la descomposición isotérmica de un acero cuya composición química se encuentra dentro de las horquillas presentadas en la Tabla 3.1, si el rango de temperatura de dicha descomposición es tal que sólo se producen transformaciones de origen difusional, las fases que aparecerán simultáneamente serán ferrita (alotriomórfica e idiomórfica) y perlita. En la Figura 3.1 se representa la evolución, a la temperatura de descomposición isotérmica de 913 K, de las tres fases en las que se transforma la austenita.

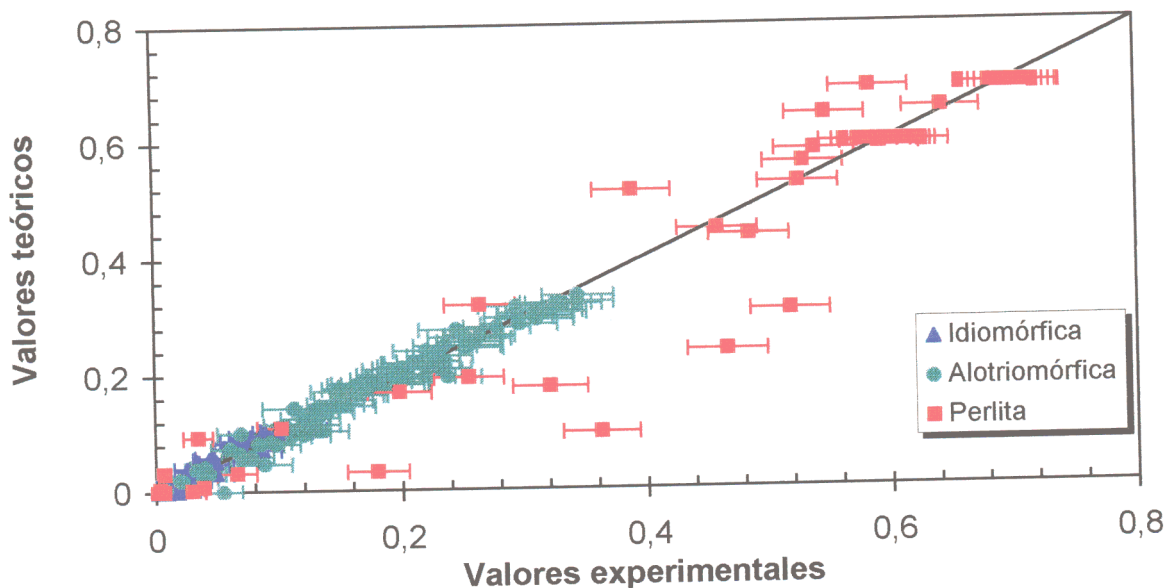


Figura 3.2: Comparación entre las fracciones de volumen de fase obtenidas experimentalmente y las predichas por los modelos realizados en este trabajo.

Los resultados de validación del presente modelo (Figura 3.2) permiten afirmar que se ha obtenido una alta fiabilidad en las predicciones de dicho modelo al describir la secuencia de las transformaciones que tienen lugar durante la descomposición de la austenita. Estos resultados, mas allá de la coincidencia numérica, reflejan la validez de las hipótesis

asumidas y de los mecanismos propuestos para el desarrollo de este modelo que permite predecir, con fiabilidad, la evolución de la descomposición isotérmica de la austenita en aceros. No se valida, por tanto, un modelo empírico sino un modelo completo desde el punto de vista termodinámico y cinético que describe los procesos físicos que tienen lugar en un acero durante su transformación isotérmica.

3.1.1 Limitaciones del modelo

Aunque en el desarrollo del presente modelo se ha intentado reducir al máximo la introducción de hipótesis simplificadoras y de datos bibliográficos procedentes de estudios experimentales, como ya se ha expuesto a lo largo del trabajo esto no siempre ha sido posible. Por tanto este modelo tiene algunas limitaciones. La primera de ellas, y la más importante, es que los resultados expuestos sólo son válidos para una descomposición isotérmica de la austenita. Es decir, los resultados no son aplicables a una modelización de las transformaciones ocurridas durante el enfriamiento continuo del acero por medio del principio de aditividad. Esto se explica sobre la base de que el presente modelo ha “impuesto” una secuencia en las transformaciones; secuencia que sólo es cierta mientras la austenita se descomponga isotérmicamente y la única fuerza motriz de la transformación sea la energía almacenada en la misma al inicio de la descomposición.

El modelo descrito permite calcular la variación de las fracciones de fases obtenidas en función del tamaño de grano austenítico y de la temperatura de mantenimiento isotérmico; sin embargo, esto sólo es posible si se considera una concentración inicial homogénea en la austenita, es decir, no se puede utilizar el presente modelo para la predicción de la evolución de las fracciones de fase en casos como aceros donde el grado de segregación es elevado en una zonas concretas (aceros altamente bandeados).

Al no ser considerado el papel que sobre la migración de la intercara de ferrita ejerce la precipitación de carburos, así como la variación de la composición química de la austenita que supone dicha precipitación, el presente modelo no puede reproducir la evolución de fases cuando la precipitación en el acero a estudiar sea elevada, es decir, que se produzcan

fenómenos de pinzamiento de la intercara por arrastre de soluto (de carburos). Este sería el caso de aceros muy aleados con elementos carburígenos.

Por último, se ha considerado que la distribución de inclusiones es homogénea en la austenita; como consecuencia, aquéllos aceros cuyo proceso de solidificación tenga lugar a una velocidad lo suficientemente elevada como para que la primera fase que se forme desde el líquido sea la austenita, en vez de la ferrita δ , no presentarán una evolución de la ferrita idiomórfica acorde con este modelo, ya que la distribución de inclusiones en estos aceros no será homogénea, sino que se concentrará principalmente en el límite de grano austenítico.

3.2 Control de la Cinética de la Ferrita Alotriomórfica en la Formación de Ferrita Acicular en el Acero

La ferrita acicular es una fase formada por transformación displaciva de la austenita. Es decir, la descomposición de la austenita en ferrita conlleva una componente de cizalla provocada por la no difusión, en los primeros estadios de transformación, del carbono en solución sólida. Cuando el crecimiento de la ferrita así formada se hace imposible a la temperatura a la que tiene lugar este fenómeno, se produce un proceso de difusión de carbono de la ferrita hacia la austenita circundante, que reduce el contenido en carbono de la ferrita y permite que siga creciendo. La transformación se detiene cuando la concentración en carbono de la austenita hace imposible que continúe el mecanismo de crecimiento displacivo.

La ferrita acicular, en otro tiempo sólo citada en la bibliografía por su presencia en las zonas afectadas por el calor en las soldaduras, es en la actualidad una de las fases de mayor interés tecnológico, de obligada referencia en los aceros HSLA de bajo contenido en carbono y, muy recientemente, en los aceros microaleados de forja de contenido medio en carbono como los estudiados en este trabajo. La ferrita acicular es una microestructura que potencia la tenacidad del acero a la vez que mantiene unos excelentes niveles de dureza, por lo cual proporciona al material unas propiedades que son óptimas para aplicaciones

industriales. Por esta razón, todos los factores que potencien la formación de ferrita acicular en un acero son de interés con vistas a la aplicación industrial del mismo. En este trabajo se van a presentar, muy brevemente, algunos de los aspectos que favorecen dicha transformación, a la vez que se mostrará cómo el modelo presentado en los capítulos precedentes permite facilitar el control de la misma.

3.2.1 Naturaleza y mecanismos de transformación de la ferrita acicular en el acero

En los aceros pueden encontrarse microestructuras que presentan un gran orden, o como en el caso de la ferrita acicular, un aspecto caótico. El término “acicular” se ha empleado por el aspecto que muestra esta fase bajo la observación en dos dimensiones, si bien su morfología real responde a una apariencia de finas placas lenticulares que pueden presentar una longitud de 10 μm y un ancho de 1 μm . La ferrita acicular está adquiriendo una gran importancia tecnológica debido, como se apuntaba anteriormente, a que es capaz de proporcionar en el acero una combinación óptima de propiedades de resistencia y tenacidad. Esta importante y singular característica se basa en que la propagación de grietas en una microestructura formada por ferrita acicular puede verse impedida al cruzar las láminas de distintas orientaciones.

Honeycombe y Bhadeshia [14] propusieron mecanismos de transformación similares para la ferrita acicular y la bainita. Sus microestructuras difieren en algunos detalles, ya que los haces de bainita crecen como placas paralelas que nacen en el borde de grano austenítico, mientras que la ferrita acicular nuclea en el interior del grano en distintos puntos de nucleación, y no se desarrolla en placas paralelas sino entrecruzadas en todas las direcciones. El crecimiento de ambas se produce con una gran componente de cizalla y las placas de ferrita acicular no pueden atravesar los límites de grano austenítico debido a que el movimiento coordinado de los átomos es incompatible con los cambios de forma y con la distinta orientación cristalográfica de los granos de austenita.

Ito *et al.* [175] han demostrado que la ferrita acicular sólo se forma por debajo de la temperatura de inicio de formación de la bainita. Ambas transformaciones se detienen

cuando la concentración de carbono en la austenita alcanza un valor que hace termodinámicamente imposible la transformación no difusional.

El análisis de las relaciones de orientación entre la ferrita acicular y la austenita sobre la que crece ha demostrado que los planos densos de la austenita son paralelos, o casi paralelos, a los planos densos de la ferrita acicular [176].

Atendiendo a la distinta nucleación de bainita y ferrita, la nucleación de ferrita acicular puede incentivarse aumentando el número de lugares posibles de nucleación intragranular con relación a los de nucleación intergranular. Esto puede lograrse por dos caminos, como se observa en la Figura 3.3; el primero consiste en aumentar el tamaño de grano austenítico y el segundo en el aumento del número de inclusiones contenidas en la austenita. Un tamaño de grano pequeño tiene una densidad grande de lugares de nucleación en la frontera de grano y por tanto la bainita es la microestructura dominante, mientras que una densidad grande de lugares de nucleación intragranular nos lleva a una microestructura predominantemente de ferrita acicular. En este sentido, además del tamaño de grano austenítico, los factores que más afectan a la formación de ferrita acicular en las soldaduras son la temperatura de inicio de formación de la ferrita y la presencia de inclusiones, principalmente óxidos, los cuales proporcionan lugares que actúan como posibles puntos de nucleación para la ferrita acicular [177].

Diversos autores han encontrado evidencias de que la nucleación de ferrita acicular se produce de forma intragranular, en partículas, cuyo tamaño según Bhadeshia [178] es de aproximadamente $0,4\ \mu\text{m}$. Barbaro *et al.* [179] proponen un tamaño de inclusión mínimo de $0,4\text{-}0,6\ \mu\text{m}$ para la nucleación de ferrita acicular, no siendo efectivos tamaños inferiores. Según Russell *et al.* [67] esta nucleación en las inclusiones se verá potenciada si la ferrita adopta una relación de orientación favorable tanto con la austenita como con la inclusión.

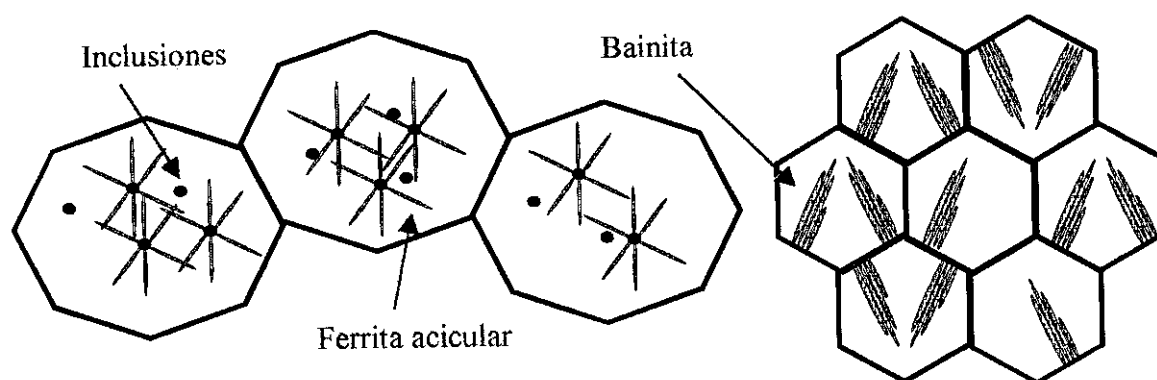


Figura 3.3: Efecto del tamaño de grano austenítico en la determinación de una microestructura predominantemente bainítica o de ferrita acicular.

Aaronson y Wells [169] analizaron la eficiencia de las inclusiones como puntos de nucleación usando la teoría clásica (Russell y Aaronson [67]) concluyendo que con independencia del tamaño de la inclusión, es energéticamente más favorable la nucleación en las juntas de grano austenítico, aunque la nucleación heterogénea en inclusiones es siempre más favorable que la nucleación homogénea. Linaza *et al.* [180] y Madariaga *et al.* [31,181], encontraron que determinados precipitados sobre las superficies de las inclusiones reducen la energía interfacial inclusión – ferrita, favoreciendo la nucleación de ferrita en ellas y disminuyendo así la energía global del conjunto.

3.2.2 Influencia de la ferrita alotriomórfica sobre la formación de ferrita acicular en el acero

A partir de los trabajos de Bhadeshia [178], para favorecer la formación de ferrita acicular se planteó la posibilidad de desactivar las juntas de grano austenítico como puntos de nucleación de bainitas, provocando la nucleación de ferrita alotriomórfica sobre dichas juntas. Después de esto, en una segunda etapa de transformación se vería favorecida la nucleación de ferrita acicular en el interior del grano austenítico. Esta idea se vió corroborada por las observaciones de Snieder y Kerr [182].

Barbaro *et al.* [179] propusieron una secuencia para la formación de la ferrita acicular según la cual inicialmente se forma ferrita alotriomórfica en las juntas de grano de la austenita. La cantidad y tamaño de la ferrita alotriomórfica son controlados por el tamaño de grano austenítico y por temperatura de mantenimiento isotérmico. Por lo tanto, se presenta de vital importancia la cinética de nucleación y crecimiento de la ferrita alotriomórfica en el control de la posterior formación de ferrita acicular a temperaturas inferiores [182]. El modelo presentado en los capítulos anteriores ofrece la posibilidad de determinar con exactitud dicha cinética, facilitando el control del recubrimiento del grano austenítico con ferrita alotriomórfica.

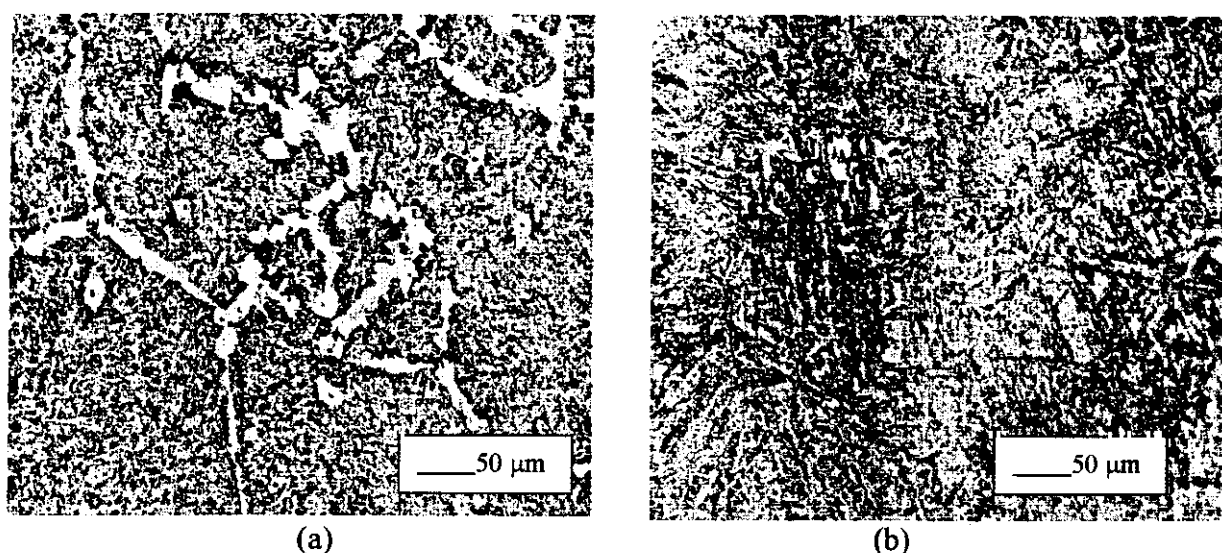


Figura 3.4: Microestructura obtenida después de: (a) dos mantenimientos isotérmicos (Figura 3.5(a)) y (b) un único mantenimiento isotérmico (Figura 3.5(b)).

En la Figura 3.4 se muestran las microestructuras correspondientes a los dos ciclos isotérmicos descritos en la Figura 3.5. En estas figuras se muestra como, sin la presencia de ferrita alotriomórfica en el límite de grano austenítico, la microestructura mayoritaria es la bainita (Figuras 3.4 (b) y 3.5(b)). Sin embargo, si la ferrita alotriomórfica nuclea en los límites de grano austenítico, se desactivan los lugares de nucleación en dichos límites y se impide la formación de bainita. Quedan así activos solamente los puntos de nucleación

intragranular, los cuales permitirán la formación de ferrita acicular en una segunda etapa de transformación (Figuras 3.4(a) y 3.5(a)).

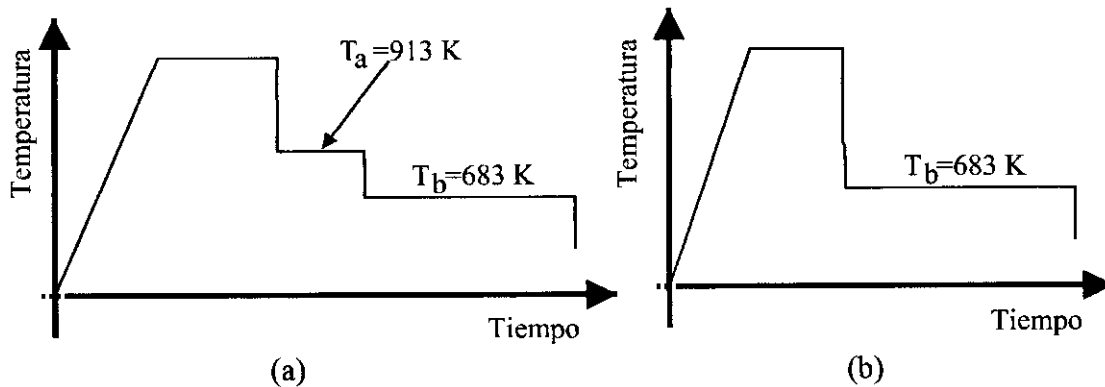


Figura 3.5: Ciclos térmicos para la determinación de (a) ferrita acicular: dos mantenimientos isotérmicos, uno a 913 K para producir ferrita alotriomórfica y otro a 683 K para producir ferrita acicular y (b) bainita: un único mantenimiento isotérmico a 683 K.

3.3 Predicción de la Temperatura Eutectoide

Existen gran cantidad de publicaciones donde se presentan las temperaturas de inicio de la formación de ferrita para distintos tipos de aceros, sin embargo, son pocas las que presentan las temperaturas de aparición de la perlita en la descomposición isotérmica de la austenita. Una aplicación del modelo desarrollado en este trabajo consiste en predecir la temperatura y la concentración del eutectoide en función de la composición química de la aleación. En la Figura 3.6 se presenta la relación entre las temperaturas calculadas a partir de este modelo y las encontradas experimentalmente por distintos autores para una serie de aceros presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2

Aceros utilizados para validar los cálculos de la temperatura del eutectoide

Acero	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
1	0,78	0,55	0,35	-	-	-	-
2	0,38	0,7	-	-	-	-	-
3	0,48	0,94	0,16	0,04	0,03	0,25	0,03
4	0,62	0,95	2,01	0,03	0,15	-	0,06
5	0,06	0,43	0,01	-	-	-	-
6	0,4	1,88	0,3	0,03	0,04	0,02	0,04
7	0,59	0,25	0,21	3,9	0,04	0,01	0,03
8	0,33	0,45	0,28	0,06	1,97	0,02	0,04
9	0,48	0,57	0,2	0,06	0,02	0,01	0,46
10	0,37	1,45	0,56	-	0,04	0,025	0,04

*El acero 1 proviene de [184], el 2 de [185], del 3 al 9 de [186] y el acero 10 es el de estudio en este trabajo.

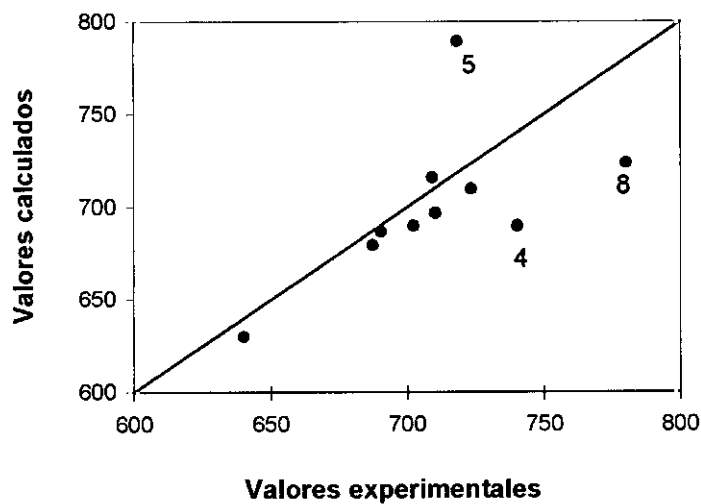


Figura 3.6: Comparación entre los valores de la temperatura Ae_1 calculados a partir este modelo y los valores experimentales obtenidos en la bibliografía.

En esta figura, los puntos para los aceros 4, 5 y 8 se desvían considerablemente lo cual era de esperar debido a que las composiciones de dichos aceros se separan del rango de composiciones presentado en la Tabla 3.1.

Conclusiones

1. Las transformaciones de origen difusional que tienen lugar en el acero durante la descomposición isotérmica de la austenita han sido estudiadas basándose en principios metalúrgicos de origen termodinámico y cinético. En este trabajo se presenta un modelo fisico-matemático para describir la formación de tres fases (ferrita alotriomórfica, ferrita idiomórfica y perlita) durante la descomposición isotérmica de la austenita de un acero microaleado de forja de contenido medio en carbono. Estos modelos predicen la fracción de volumen de cada una de estas fases que se forma en cada instante del proceso de transformación isotérmico a partir, únicamente, de tres datos “input” perfectamente conocidos: la composición química y el tamaño de grano austenítico del acero y la temperatura de mantenimiento isotérmico.
2. Estos modelos han sido validados experimentalmente mediante técnicas dilatométricas y metalográficas y la realización de tratamientos isotérmicos interrumpidos por temple a alta velocidad a diferentes tiempos de mantenimiento. Los resultados de esta validación experimental, unidos a los aportados por la validación dilatométrica que se citará

posteriormente, muestran un excelente acuerdo con los valores calculados a partir de los cuatro modelos de transformación propuestos en este trabajo.

3. Concretamente, en relación con los dos modelos de transformación isotérmica de la austenita en ferrita alotriomórfica, se ha demostrado que dicha transformación evoluciona por dos vías diferentes, dependiendo de que la temperatura de descomposición isotérmica sea mayor o menor que la temperatura eutectoide.
4. La cinética de formación de ferrita alotriomórfica para temperaturas superiores a la temperatura del eutectoide, es sensible a las interacciones que tienen lugar entre los frentes de difusión de carbono de alotriomorfos creciendo desde lugares opuestos del grano austenítico (*soft-impingement*). Este fenómeno provoca un retraso en la evolución de la fracción de volumen de dicha fase con el tiempo a esas temperaturas. La incorporación en el modelo del "*soft-impingement*" ha obligado a considerar un grano austenítico finito y el consiguiente enriquecimiento de carbono en el centro del mismo y a establecer, consecuentemente, condiciones de contorno variables con el tiempo en la intercara austenita-ferrita. Esta incorporación al modelo representa una aportación de interés en la modelización de las transformaciones isotérmicas de origen difusional.
5. La cinética de formación de ferrita alotriomórfica para mantenimientos isotérmicos a temperaturas más bajas que la temperatura del eutectoide, es indiferente a la interacción entre los frentes de difusión de distintos alotriomorfos creciendo desde lugares opuestos del grano austenítico. En este caso, la modelización de la transformación isotérmica de la austenita en ferrita alotriomórfica se ha abordado bajo consideración de proceso simultáneo de nucleación y crecimiento tipo Avrami, considerando la nucleación heterogénea en el límite de grano austenítico de acuerdo con la teoría de nucleación clásica.
6. Este mismo proceso simultáneo de nucleación y crecimiento ha sido el empleado para modelizar la transformación isotérmica de la austenita en ferrita idiomórfica, considerando en este caso una nucleación heterogénea en las inclusiones distribuidas

homogéneamente en el interior del grano austenítico. La ferrita idiomórfica aparece cuando la densidad de lugares de nucleación intragranular (inclusiones) es comparable con la densidad de lugares de nucleación en el límite de grano austenítico. Por consiguiente, esta transformación se produce preferentemente para los tamaños de grano austenítico más grandes. Las inclusiones donde se nuclea la ferrita idiomórfica en el acero estudiado son de sulfuro de manganeso y presentan una forma elipsoidal.

7. Los modelos así como los resultados experimentales permiten confirmar que tanto la formación de ferrita alotriomórfica como idiomórfica evolucionan en paraequilibrio. Asimismo, se ha podido demostrar que la diferencia entre las temperaturas de aparición de ferrita alotriomórfica y ferrita idiomórfica es debida a la mayor barrera de energía para la nucleación en las inclusiones con respecto a la nucleación en el límite de grano austenítico.
8. Para la modelización de la transformación isotérmica de la austenita en perlita se ha considerado también un proceso simultáneo de nucleación y crecimiento tipo Avrami. Dos consideraciones fundamentales constituyen la aportación más importante de este trabajo en relación con dicho modelo: que la velocidad de la intercara ferrita alotriomórfica – austenita no exceda el valor máximo para permitir la nucleación de cementita y que la austenita tenga la concentración de carbono comprendida dentro de la región definida por extrapolación de Hultren de las líneas de equilibrio. Tanto el modelo como los resultados experimentales permiten concluir que, a diferencia de la ferrita, la evolución de la transformación perlítica se realiza siguiendo un modo de crecimiento regulado bajo el equilibrio.
9. En este trabajo se ha desarrollado un modelo dilatométrico capaz de reproducir, con una considerable fiabilidad, la variación relativa de longitud producida durante la transformación isotérmica de la austenita en el acero estudiado. Este modelo, que ha sido ampliamente confirmado a nivel experimental, ha servido también para validar indirectamente los modelos de transformación desarrollados en este trabajo.

10. Finalmente, por su importancia como aportación a la modelización de las transformaciones de fases en estado sólido, es necesario resaltar la validez de las determinaciones efectuadas en este trabajo sobre los diagramas de paraequilibrio y equilibrio para la transformación ferrítica y perlítica, respectivamente, de este acero, así como la temperatura del eutectoide. Por otra parte, señalar también el interés que tienen las modelizaciones de las transformaciones controladas por difusión sobre la formación de ferrita acicular que, en la actualidad, representa una fase del máximo interés por proporcionar en el acero una combinación óptima de propiedades de resistencia y tenacidad.

Bibliografía

1. H.K.D.H BHADSHIA, "Bainite in steels", Ed: The institute of materials, London, UK, (1992), p. 16
2. A.K. SINHA, "Ferrous physical metallurgy", Ed: Butterworths, Stoneham, USA, (1989), p. 189.
3. C.A. DUBÉ, Tesis Doctoral, Carnegie Inst. of Technology, (1948).
4. H.I. AARONSON, Symposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals, Ed: Institute of Metals, London, UK, (1955), p. 47.
5. J.W. CAHN, Acta Metall., 4, (1956), p. 449.
6. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", Vol. I, 2ª Edición, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1975).
7. H.K.D.H. BHADSHIA y L.-E. SVENSSON, "Mathematical modelling of welding", Ed: H. Cerjak y K.E. Easterling, The Institute of Materials, London, UK, (1993), p. 109.
8. J.W. CAHN y G. KALONJI, en Proc. Int. Conf. on Solid \rightarrow Solid phase transformation, Ed: TMS-AIME, Warrendale, USA, (1981), p. 3.
9. K.W. CAHN, Acta Metall., 8, (1960), p. 556.
10. J.C. MACKAY, en "Modelling of Phase Transformation in Steels", Cambridge, UK, (1995).
11. M. HILLERT, "Decomposition of austenite by diffusional process", Eds: V.F. Zackay y H.I. Aaronson, Interscience, New York, USA, (1962), p. 197.
12. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", 1ª Edición, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1965).
13. E.C BAIN y H.W. PAXTON, "Alloying elements in steel", ASM, 2ª Edición, USA, (1961).
14. R.W.K. HONEYCOMBE y H.K.D.H. BHADSHIA, "Steels: Microstructure and properties, Ed: E. Arnold Ltd., London, UK, (1995), p. 140.
15. W.F. LANGE III y H.I AARONSON, Metall. Trans. A, 10A, (1979), p. 1951.
16. W.F. LANGE III, M. ENOMOTO y H.I. AARONSON, Metall. Trans. A, 19A, (1988), p. 427.
17. M. ENOMOTO, W.F. LANGE III y H.I. AARONSON, Metall. Trans. A, 17A, (1986), p. 1399.
18. J.R. BRADLEY, J.M RIGSBEE y H.I. AARONSON, Metall. Trans. A, 8A, (1977), p. 323.
19. M. ENOMOTO y H.I AARONSON, Metall. Trans. A, 17ª, (1986), p. 1385.
20. W.A. JOHNSON y R.F. MEHL, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 135, (1939), p. 416.
21. M. AVRAMI, J. Chem. Phys., 7, (1939), p. 1103.
22. R.D DOHERTY, "Physical Metallurgy", Ed: R.W. Cahn y P. Haasen, North Holland Physics Publishing, Amsterdam, Holland, (1983).
23. C. GARCIA y M.P. DE ANDRÉS, Rev. Tec. Metal., 245, (1981), p. 19.
24. C. GARCÍA DE ANDRÉS, Rev. Metal. Madrid, 24, (1988), p. 379.

25. C. GARCIA DE ANDRES, *Rev. Metal. Madrid*, 27, (1991), p. 231.
26. S.J. JONES y H.K.D.H. BHADSHIA, *Acta Mater.*, 45, (1997), p. 2911.
27. S. SUZUKI y H.K.D.H. BHADSHIA, *Mater. Sci. Eng.*, A186, (1994), p. 157.
28. B. THOMAS y M. GUTTMANN, "The Book of steels", Eds: G. Béranger, G. Henry y G. Sanz , SOLLAC, IRSID, Paris, France, (1996), p. 89.
29. M. ONIK, Tesis Doctoral, T.U. Delft, Delft, Holland, (1995).
30. S.V. PARKER, Tesis Doctoral, University of Cambridge, Cambridge, UK, (1997).
31. J. L. ROMERO MARTÍN, Tesis Doctoral, Universidad de Navarra – ESI Industriales San Sebastian, España, (1996)
32. I. MADARIAGA y I. GUTIÉRREZ, *Acta Mater.*, 47, (1999), p. 951.
33. C.B. DALLAM y D.L. OLSON, *Welding research supplement*, May, (1989), p. 198.
34. C.A. DUBÉ, H.I. AARONSON y R.F. MEHL, *Revue de Metallurgie*, 3, (1958), p. 201.
35. G.J. SHIFLET, J.R. BRADLEY y H.I. AARONSON, *Metall. Trans. A*, 9A, (1978), p. 999.
36. D.A. PORTER y K.E. EASTERLING, "Phase Transformation in metals and alloys", Ed: Van Nonstrand, London, UK, (1989).
37. J.A LOBO y G.H. GEIGER, *Metall. Trans A*, 7A, (1976), p. 1347.
38. J.A LOBO y G.H. GEIGER, *Metall. Trans A*, 7A, (1976), p. 1359.
39. S.M. HODSON, MTDATA – Metallurgicla and Thermomechanical Databank, National Physical Laboratory, Teddington, UK, (1989).
40. B. SUNDMAN, B. JANSSON y J.-O Anderson, *CALPHAD*, 9, (1985), p. 153.
41. J. AGREN, *ISIJ International*, 32, (1992), p. 291.
42. R.C. REED, Tesis Doctoral, University of Cambridge, Cambridge, UK, (1990).
43. H. I. AARONSON, H. A. DOMIAN y G. M. POUND, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, 236, (1966), p.768.
44. J.R LACHER, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 33, (1937), p. 528.
45. R.W FOWLER y E.A. GUGGENHEIM, "Statistical Thermodynamics", Ed: Cambridge University Press, New York, (1939).
46. C. ZENER, *Trans. AIME*, 203, (1955), p. 619.
47. H.K.D.H BHADSHIA, *Metal Science*, 16, March, (1982), p. 159.
48. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", 2ª Edición, Parte I, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1965), p. 418.
49. M. ENOMOTO y H.I. AARONSON, *Metall. Trans. A*, 18A, (1987), p. 1547.
50. M. ENOMOTO y H.I. AARONSON, *Metall. Trans. A*, 17A, (1986), p. 1385.
51. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", 2ª Edición, Parte I, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1965), p. 85.
52. P.J CLEMM y J.C. FISHER, *Acta Metall.*, 3, (1955), p. 70.
53. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", 2ª Edición, Parte I, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1965), p. 455.
54. M. HILLERT, *Jernkontorets Ann.*, 136, (1952), p.25.
55. W.C. JOHNSON, C.L. WHITE, P.E. MATH, K.D. WADE, S.M. TUOMINEN, K.D. RUSSELL y H.I. AARONSON, *Metall. Trans. A*, 6A, (1975), p. 911.
56. H.K.D.H BHADSHIA, *Metal Science*, October, (1981), p. 477.
57. C. ATKINSON, *Acta Metall.*, 16, (1968), p. 1019.
58. S.S BABU y H.K.D.H. BHADSHIA, *J. Mater. Sci. Letters*, 14, (1995), p. 314.
59. L. KAUFMAN, S.V. RADCLIFFE y M. COHEN, "Decomposition of Austenite by Diffusional Process, Ed: J. Wiley and Sons, New York, USA, (1962), p. 313.
60. R.H SILLER y R.B. McLELLAN, *Trans. AIME*, 245, (1969), p. 697.
61. R.H SILLER y R.B. McLELLAN, *Metall. Trans.*, 1, (1970), p. 985.
62. J. KRIELAART, B. SIETSMA y S. VAN DER ZWAAG, *Mater. Sci. Eng.*, A237, (1997), p. 216.
63. J. KRIELAART y S. VAN DER ZWAAG, *Mater. Sci. Technol.*, 14, (1998), p. 10.
64. H.K.D.H BHADSHIA, *Scripta Metall.*, 17, (1985), p. 857.
65. C. ZENER, *J. Appl. Phys.*, 20, (1949), p. 950.
66. H.K.D.H BHADSHIA, *Progress in Materials Science*, 29, (1985), p. 321.
67. K.D RUSSELL y H.I. AARONSON, *J. Mater. Sci.*, 10, (1975), p. 1991.
68. H.K.D.H BHADSHIA, L.-E SVENSSON y B. GRETOFT, *J. Mater. Sci. Letters*, 4, (1985), p. 305.
69. E. COATES, *Metall. Trans.*, 4, (1973), p.2313.
70. HULTREN, *Jernkontorets Ann.*, 135, (1951), p.403.

71. W.T. REYNOLDS, M. ENOMOTO y H.I. AARONSON, "Phase Transformations in Ferrous Alloys", Ed: A.R. Marder y J.I. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, USA, (1984), p. 155.
72. H.I. AARONSON, M. UNEMOTO, T. FURUHARA y W.T. REYNOLDS, "THERMEC '88", Volumen I, Ed: ISIJ, Tokyo, Japan, (1988), p. 80.
73. J.R. BRADLEY, J.M. RIGSBEE y H.I. AARONSON, Metall. Trans. A, 8A, (1977), p. 323.
74. H. I. AARONSON, H. A. DOMIAN y G. M. POUND, Trans. Metall. Soc. of AIME, 236, (1966), p.768.
75. M. ENOMOTO, ISIJ, 28, (1988), p. 826.
76. R.A. TANZILLI y R.W. HECKEL, TMS-AIME, 242, (1968), p. 2313.
77. E. RANDICH y J.I. GOLDSTEIN, Metall. Trans. A, 6A, (1975), p. 1553.
78. J.I. GOLDSTEIN y E. RANDICH, Metall. Trans. A, 8A, (1977), p. 105.
79. J.B. GUILMOUR, G.R. PURDY y J.S. KIRKALDY, Metall. Trans., 3, (1972), p. 3213.
80. D.E. COATES, Metall. Trans., 4, (1973), p. 395.
81. J. S. KIRKALDY, Can. J. Phys., 36, (1958), p. 907.
82. O. GRONG y D.K. MATLOCK, Int. Met. Rev., 31, (1986), p. 27.
83. D.J. ABSON y R.J. PARGETER, Int. Met. Rev., 31, (1986), p. 141.
84. H.K.D.H. BHADSHIA, "Phase Transformations'87", Ed: G.W. Lorimer, Institute of Metals, London, UK, (1988), p. 309.
85. H.K.D.H. BHADSHIA, "Metallurgical Modelling of Welding", Ed: H. Cerjak y K.E. Easterling, Institute of Metals, London, UK, (1993), p. 128.
86. A.A.B. SUGDEN y H.K.D.H. BHADSHIA, Metall. Trans., 19A, (1988), p. 669.
87. F.B. PICKERING, "Phase Transformations", serie 3, No. 11, Vol. 2k, Inst. Metallurgist, London, UK, (1979), p. 7.
88. F.B. PICKERING, "Transformations and Hardenability in steels", Ed: Ann Arbor, MI, (1967), p. 109.
89. G.J. DAVIES y J.G. GARLAND, Int. Metallurgical Rev., 20, (1975), p. 83.
90. W.F. SAVAGE, C.D. LUNDISTAND y H.I. AARONSON, Weld. J., 44, (1965), p. 175.
91. F.A. CALVO, K.P. BENTLY y R.G. BAKER, "Studies of the Welding Metallurgy of Steels", Ed: BWRA, Abingdon, Cambridge, (1963), p. 71.
92. T. EDVARDSSON, H. FREDRIKSSON y L.-E. SVENSSON, Met. Sci., 33, (1985), pp.1271.
93. D.R. UHLMANN, B. CHALMERS y K.A. JACKSON, J. Appl. Phys., 35, (1964), pp.2986.
94. G.F. BOLLING y J. Cissé, J. Cryst. Growth, 10, (1971), pp.56.
95. J. Cissé y G.F. BOLLING, J. Cryst. Growth, 10, (1971), pp.67.
96. A.A. CHERNOV, D.E. TEMKIN y A.M. MEL'NIKOVA, Kristall, 21, (1976), pp.652.
97. H. FREDRIKSSON, Proc. of the 3rd Scandinavian Symposium on Metals Science, Ed: University of Oulu, Finland, (1983), p. 1.
98. A.R. MILLS, G. THEWLIS y J.A. WHITEMAN, Mater. Sci. Technol., 3, (1987), p. 1051.
99. G. THEWLIS, Join. Mater., 2, (1989), p. 25.
100. G. THEWLIS, Join. Mater., 2, (1989), p. 125.
101. J.M. DOWLING, J.M. CORBETT y H.W. KERR, Proc. Conf. "On inclusion and residual in steels: effects and fabrication and service behaviour", Department of Supply and Services, Ottawa, Canada, (1985), p. 469.
102. N. MORI, H. HOMMA, S. OHKITA y M. WAKABAYASHI, "Mechanisms of notch toughness improvements in Ti-B bearing weld metals", Report HW/IX/1196/81, International Institute of Welding, (1981).
103. M. FERRANTE y R.A. FARRAR, J. Mater. Sci., 17, (1982), p. 2218.
104. G.M. EVANS, Weld. J., 71, (1992), p. 447s.
105. G. THEWLIS, Mater. Sci. Technol., 10, (1994), p. 110.
106. R.C. COCHRANE, J.L. WARD y B.R. KEVILE, , in Proc. Conf. "The effect of residual, impurity, and microalloying elements on weldability and weld properties", The Welding Institute, London, (1983), paper 16.
107. R. BHATTI, M.E. SAGGESE, D.N. HAWKINS, J.A. WHITEMAN y M.S. GOLDING, Weld. J., 63, (1986), p. 139s.
108. TERASHIMA y P.H.M. HART, , in Proc. Conf. "The effect of residual, impurity, and microalloying elements on weldability and weld properties", The Welding Institute, London, (1983), paper 27.
109. P. DEVILLERS, D. KAPLAN, B. MARANDET, A. RIBES y P.V. RIBOUD, in Proc. Conf. "The effect of residual, impurity, and microalloying elements on weldability and weld properties", The Welding Institute, London, (1983), paper 1.

110. P. DEVILLERS, D. KAPLAN, A. RIBES, P.V. RIBOUD y B. MARANDET, *Soudage Tech. Connexes*, 37, (1983), p. 229.
111. S. OHKITA, H. HOMMA, S. TSUSHIMA y N. MORI, *Aust. Weld. J.*, 29, (1984), p. 29.
112. M. SAGESSE, A.R. BHATTI, D.N. HAWKINS y J.A. WHITEMAN, in *Proc. Conf. "The effect of residual, impurity, and microalloying elements on weldability and weld properties"*, The Welding Institute, London, (1983), paper 15.
113. K. YAMAMOTO, S. MATSUDA, T. HAZE, T. CHIJIWA y H. MIMURA, "Residual and unspecified elements in steel", Ed.: A.S. Melilli y E.G. Nisbett, ASTM, Philadelphia, PA, (1989), p. 266.
114. S.A. COURT y G. POUILLARD, *Metallography*, 22, (1989), p. 219.
115. G.M. EVANS, *Met. Constr.*, 18, (1986), p. 631R.
116. Z. ZHANG y R.A. FARRAR, *Mater. Sci. Technol.*, 12, (1996), p. 237.
117. C.M. WAYMAN, "Physical Metallurgy", Ed: R.W. Cahn y P. Haasen, North-Holland Physics publishing, Amsterdam, Holland, (1983), capitulo 15.
118. C.M. WAYMAN, 7th International Conference Proceedings on Strength of Metals and Alloys, Ed: H.J. McQueen *et al.*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, UK, (1986), p. 1779.
119. R.F. MEHL y W.C. HAGEL, *Progress in Metal Physics*, 6, (1956), p. 74.
120. R.F. MEHL y W.C. HAGEL, "Decomposition of austenite by diffusional porcess", Eds: V.F. Zackay y H.I. Aaronson, Interscience, New York, USA, (1962), p. 131.
121. M. TAKAHASHI, Tesis Doctoral, University of Cambridge, Cambridge, UK, (1992), p. 127.
122. M. HILLERT, en *Proc. de la conferencia internacional Solid→Solid Phase Transformation*, Ed: H.I. Aaronson *et al.*, TMS-AIME, Warrendale, USA, (1982), p. 789.
123. P.R. WILLIAMS, M.K. MILLER y G.D.W. SMITH, "Phase Transformation in Ferrous Alloys", Ed: A.R. Marder y J.L. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, USA, (1984), p. 813.
124. N. RIDLEY, "Phase Transformation in Ferrous Alloys", Ed: A.R. Marder y J.L. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, USA, (1984), p. 201.
125. R.W.K. HONEYCOMBE, "Steels: Microstructure and properties", Ed: E. Arnold Ltd., London, UK, (1981), p. 49.
126. J.W. CHRISTIAN, "Martensite", Ed: E.R. Petty, Longmans, New York, (1970), p. 11.
127. A.K. SINHA, "Ferrous physical metallurgy", Ed: Butterworths, Stoneham, USA, (1989), p. 190.
128. THOMAS y M. GUTTMANN, "The Book of steels", Eds: G. Béranger, G. Henry y G. Sanz, SOLLAC, IRSID, Paris, France, (1996), p. 131.
129. THOMAS y M. GUTTMANN, *ibid*, p. 129.
130. S. A. HACKNEY y G. J. SHIFLET, *Scripta Metall.*, 19, (1985), p. 757.
131. S. A. HACKNEY y G. J. SHIFLET, *Acta Metall.*, 35, (1987), p. 1007.
132. B.A. BILBY y J.W. CHRISTIAN, "The Mechanism of phase transformations in metals", The institute of Metals, London, UK, (1956), p. 121.
133. T.L. RICHARDS y W.T. ROBERTS, "The Mechanism of phase transformations in metals", The institute of Metals, London, UK, (1956), p. 193.
134. ZENER, *Trans. AIME*, 167, (1946), p. 550.
135. M. HILLERT, *Jerkont Ann.*, 141, (1957), p. 757.
136. J.M. SHAPIO y J.S. KIRKALDY, *Acta Metall.*, 16, (1968), p. 579.
137. B.E. SANDQUIST, *Acta Metall.*, 16, (1968), p. 1413.
138. M. TAKAHASHI, Tesis Doctoral, University of Cambridge, Cambridge, UK, (1992), p. 137.
139. M.P. PULS y J.S. KIRKALDY, *Metall. Trans.*, 3, (1972), p. 2777.
140. K. HASHIGUCHI y J.S. KIRKALDY, *Scandinavian Journal of Metall.*, 13, (1984), p. 240.
141. S.W. TEWARI y R.C. SHARMA, *Metall. Trans.*, 16A, (1985), p. 597.
142. R.C. SHARMA, G.R. PURDY y J.S. KIRKALDY, *Metall. Trans.*, 10A, (1979), p. 1129.
143. J. CHANCE y N. RIDLEY, *Metall. Trans.*, 12A, (1981), p. 1205.
144. J.S. KIRKALDY, B.A. THOMSON y E.A. BARGANIS, "Hardenability concepts with applications to steel", Ed: D.V. Doan y J.S. Kirkaldy, AIME, Warrendale, USA, (1978), p. 82.
145. K. HASHIGUCHI y J.S. KIRKALDY, *CALPHAD*, 8, (1984), p. 173.
146. J. FRIDBERG, L.-E. TÖRNDÄHL y M. HILLERT, *Jerkont. Ann.*, 13, (1969), p. 263.
147. Dilatomètre de temps ultra-rapide DT1000, Licence Armines, Notice d'utilisation, Adamel Lhomargy, Division d'instruments S.A, Paris, France (1991).
148. F. VANDER VOORT, "Applied Metallography", Ed. G. F. Vandervoort, Van Nostrand Reinhold, NY, USA, (1986), p. 139.

149. G.F. VANDER VOORT, "Metallography: Principles and practice", McGraw-Hill, NY, USA, (1984), p. 60.
150. E. UNDERWOOD, "Applied Metallography", Ed. G. F. Vandervoort, Van Nostrand Reinhold, NY, USA, (1986), p. 101.
151. E. UNDERWOOD, "Quantitative Stereology", Addison Wesley, USA, (1970), p.1.
152. J.E. HILLARD, "Quantitative Microscopy", Ed: R. T. DeHoff y F. N. Rhines, McGraw-Hill, NY, USA, (1968), p. 72.
153. Annual Book of ASTM Standards, 03.01, ASTM, Philadelphia, (1989).
154. R.T. DEHOFF, "Applied Metallography", Ed. G. F. Vandervoort, Van Nostrand Reinhold, NY, USA, (1986), p. 89.
155. J.E. HILLARD y J. W. CAHN, Trans. Met. Soc. AIME, 221, (1961), p. 344.
156. F. VANDER VOORT, "Applied Metallography", Ed. G. F. Vandervoort, Van Nostrand Reinhold, NY, USA, (1986), p. 139.
157. R.C. REED y H.K.D.H. BHADSHIA, Mater. Sci. Technol., 8, (1992), p. 421.
158. J.W. CHRISTIAN, "Theory of Transformation in Metals and Alloys", 2ª Edición, Parte I, Ed: Pergamon Press, Oxford, UK, (1965), p. 442.
159. J.K. LEE, D.M. BARNETT y H.I. AARONSON, Metall. Trans. A, 8A, (1977), p. 693.
160. W.F. SAVAGE, C.D. LUNDISTAND y H.I. AARONSON, Weld. J., 44, (1965), p. 175.
161. C. GARCÍA DE ANDRÉS, C. CAPDEVILA, F.G. CABALLERO y H.K.D.H. BHADSHIA, Scripta Materialia, Vol. 39, Nº 7, (1998), p. 853.
162. E.B. HAWBOLT, B. CHAU y J.K. BRIMACOMBE, Metall. Trans. A, 16A, (1985), p. 565.
163. S.DENIS, D. FARIAN y A. SIMON ISIJ Intern., 32, (1992), p. 316.
164. S.J. JONES y H.K.D.H. BHADSHIA, Metall. Trans. A, 28A, (1997), p. 2005.
165. Y. ITO y M. NAKANISHI, Sumimoto Search, 15, (1976), p. 42.
166. O. KLUKEN y O. GRONG, Metall. Trans. A, 20A, (1989), p. 1335.
167. ISHIKAWA, T. TAKAHASHI y T. OCHI, Metall. Trans A, 25A, (1994), p. 929.
168. K. OIKAWA, K. ISHIDA y T. NISHIZAWA, ISIJ International, 37, (1994), p. 332.
169. H.I. AARONSON y C. WELLS, Trans. AIME, October, (1956), p. 1216.
170. R.A. RICKS, P.R. HOWELL y G.S. BARRITTE, J. Mater. Sci., 17, (1982), p. 732.
171. H.I. AARONSON, M.R. PLICHTA, G.W. FRANTI y K.C. RUSSELL, Metall. Trans. A, 9A, (1978), p. 363.
172. A.K. SINHA, 'Ferrous Physical Metallurgy', Butterworths, Boston, (1989), p. 10.
173. H. STUART y N. RIDLEY, J. Iron Steel Inst., 204, (1966), p. 711.
174. S. S. BABU y H. K. D. H. BHADSHIA, Materials Science and Technology, Vol. 6, (1990), p. 1005.
175. Y. ITO, M. NAKANISHI e Y. KOMIZO, Met. Constr., 14, (1982), p. 472.
176. M. STRANGWOOD y H. K. D. H. BHADSHIA, "Advances in welding science and technology", Ed: S. A. David, Metals Park, Ohio, ASM, USA, (1987), p. 209.
177. G. GLOVER, J. T. McGRATH, M. J. TINKLER y G. C. WEATHERLY, Weld. J, 56, (1977), p. 267.
178. H.K.D.H BHADSHIA, "Bainite in steels", Ed: The institute of materials, London, UK, (1992), p. 245.
179. BARBARO, P. KRAUKLIS y K. E. EASTERLING, Mater. Sci. and Techn., 5, (1989), p. 1057.
180. M. A. LINAZA, J. L. ROMERO, J. M. RODRÍGUEZ – IBABE y J. J. URCOLA, Scripta Metall., 29, (1993), p. 1217.
181. I. MADARIAGA, I. GUTIÉRREZ y J. L. ROMERO, Metall. Trans., 29 A, (1998), p. 1003.
182. C. GARCÍA DE ANDRÉS, C. CAPDEVILA y F. G. CABALLERO, proc del VIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, Ed: M. Carsí, F. Peñalba, O. A. Ruano y B. Fernández, Madrid, España, (1998), p. 135.
183. G. SNEIDER y H. W. KERR, Canadian Metall. Quart., 23, (1984), p. 315.
184. A.ROÓSZ, Z. GÁCSI y E. G. FUCHS, Acta Metall., 31, 4, (1983), p. 509.
185. THOMAS y M. GUTTMANN, "The Book of steels", Eds: G. Béranger, G. Henry y G. Sanz , SOLLAC, IRSID, Paris, France, (1996), p. 141.
186. "Atlas of Isothermal Transformation Diagrams", US Steel, Pittsburgh, PA, USA, (1963), p. 1.

APENDICE A

Programa principal en Fortran 77

C

C Copyright:

C C.Capdevila Montes, Dr.C. Garcia de Andres, and

C Dr. H. K. D. H. Bhadeshia.

C

C C.Capdevila Montes and Dr.C. Garcia de Andres, CENIM,

C Avenida Gragorio del Amo, 8, 28040 Madrid. Tlf. 5538900, ext.280

C Dr. H. K. D. H. Bhadeshia, University of Cambridge

C Department of Materials Science and Metallurgy, Pembroke St.

C Cambridge CB2 3QZ, England. Telephone Cambridge 334301.

C

C

C Bibliografia:

C -----

C

C - J.B Gilmour-G.R. Purdy- J.S. Kirkaldy, Met. Trans, Vol. 3, (1972), pp. 3213.

C - D.E. Coates, Met. TRans., Vol 4, (1973), pp. 395.

C - H.K.D.H. Bhadeshia, Progress in Materials Science, Vol. 29, (1985), pp. 321.

C - H.I. Aaronson, M.R. Plitcha, G.W. Franti, and K.C. Russell, Met. Trans., Vol. 9A, (1978), pp.363.

C - M. Takahashi, PhD., University of Cambridge, 1992.

C - H.K.D.H. Bhadeshia, Metal Science, Vol. 16, March 1982, pp.159.

C - D.E. Porter & K.E. Easterling, 'Phase Transformation in Metals and Alloys', (1981), Wokingham, (England), Van Nostrand Reinhold.

C - O.Grong, 'Metallurgical Modelling of Welding', (1995), Institute of Materials. (England),

C H.K.D.H.Bhadeshia.

C - L.Kaufman and S.V. Radcliffe, 'Decomposition of austenite by diffu- ; by V.F. Zackay

C and H.I. Aaronson, Interscience Publishers, New York, NY, (1960).

C - K.C. Russell, Acta Metall., 1969, Vol. 17, pp.1123.

C - Babu and Bhadeshia, Mat. Sci. and Tech., October 1990, p.1007.

C - Stuart and Ridley, J. of the Iron and Steel Institute, July 1996, p.711.

C - Dyson and Holmes, J. of the Iron and Steel Institute, May 1970, p.469.

C - Reed and Root, Scripta Materialia, Vol. 38, 1998, p.95.

C - S.Ueda, M.Ishikawa and N.Ohashi in Boron in steels, S.K. Banerji and J.E. Morral, eds. , TMS-AIME, Warrendale, PA, 1980, pp.181-198.)

C - S.J. Jones and H.K.D.H. Bhadeshia, Metall. Trans. , vol. 28A, 1997, pp. 2005-2013

C - A.O.Kluken and O.Grong, Metall. Trans. vol. 20A, 1989, pp.1335-1349

C - J.L.Lee, Y.T.Pan & K.C.Hsieh, JIM, vol. 39, 1998, pp.196-202.

C - M.Enomoto, ISIJ, vol. 32, 1992, pp.297-305.

C - W.F.Lange, M.Enomoto & I.Aaronson, Metall. Trans. A, vol. 29A, 1988, pp.427-440.

C

C

IMPLICIT REAL*8(A-H,K-Z), INTEGER(I,J)

INTEGER NSLI

DOUBLE PRECISION C(14),lineal,XGAG1,XAGA1,XAGA,XGAG,CLM(500)

&, CARBON,SI,MN,NI,MO,CR,V,CO,CU,AL,WO,ctemp,ti,XEQ,DIFF,DIFFC

&, TIMESTEP, TIMEPROF, SIGMA, DGAMMA, SV, SITE, NUCLTIME, VFIDITOT, VT, XAE3

&, VELFER, VELMAX, COMPOS(11), WEIGHT(11), KE, KC, KF, KI, BI, ALPHA, W, O2

&, VPMAX, XBARN, XEUTEC, ZM(500), VPEARLM(500), INCSITESVOL, SITERATIO

&, VFM(500), WX1GC, VFERM(500), DIL, VINCL, IDINUC, GBSITESAREA

&, SULPHUR, KPROP, VFER, VFALLO, SVINCL, GBSITESVOL

C Constantes de trabajo

Z=12

```

PI=3.141592654D+00
R=8.31432D+00
A5=1.0D+00
HH=6.6262D-34
KK=1.38062D-23
W1=48570.0D+00
KF=0.0026D+00
KI=0.003D+00
KE=0.001D+00
KC=0.0033D+00
AB1=0.90D+00
NSLI=300
GASC=8.31435
NA=6.022169D+23
AMU=1.6605D-27
DENSTEEL=7860.0
C
C Lectura de datos: composición, tamaño de grano austenítico,
C temperatura y tiempo de mantenimiento
C Tamaño de grano en cm
C
  OPEN (UNIT=6,FILE='file.out')
  OPEN (UNIT=5,FILE='in.dat')
  PRINT *, 'Running, wait for a minute please'
  READ (5,102) CARBON,SI,MN,NI,MO,CR,V,CO,CU,AL,WO,SULPHUR,O2
  READ (5,*) LINEAL
102  FORMAT (13f6.4)
114  FORMAT(F6.2)
  READ(5,*)CTEMP
  T=CTEMP+273.0D+00
  READ(5,*)TI
  READ(5,*)TIMEPROF
C
C Reset parametros
C
  ISITE=0
  IJ=0
  JMAT=0
  IGUILMOUR=0
  IIP=0
  IIC=0
  IIPPEAR=0
C
C Composición inicial.
C
  T=CTEMP+273.0D+00
153  C(1)=CARBON
      C(2)=SI
      C(3)=MN
      C(4)=NI
      C(5)=MO
      C(6)=CR
      C(7)=V
      C(8)=CO
      C(9)=CU
      C(10)=AL

```

```

C(11)=WO
C(12)=SULPHUR
C(13)=O2
DO 2221 I=1,13
  WEIGHT(I)=C(I)
2221 CONTINUE
  WRITE(6,104)(C(I),I=1,7),C(12),C(13)
  WRITE(6,121)
  WRITE(6,105)CTEMP
  WRITE(6,120)TI
  WRITE(6,115)LINEAL
  LINEAL=LINEAL*1.0D-04
C
C TIMESTEP más adecuado
C
  CALL STEP(LINEAL,TIMESTEP)
  WRITE(6,2150)TIMESTEP
C
C *****Cálculo de los parámetros TTT *****
C
C Concentración de carbono en la intercara austenita-ferrita en
C fracción molar (XGAG=XEQ), y concentración en la ferrita en fracción molar
C (XAGA).
C Concentración en tanto por ciento en peso (XGAG1 en austenita y XAGA1
C en ferrita.
C
148 CALL NEWOMEGA(C,W,XBAR,T10,T20,0)
  DO 2222 I=1,13
    COMPOS(I)=C(I)
2222 CONTINUE
  WRITE(6,106)W
  WRITE(6,118)W1
  XAGA=XALPH(CTEMP)
  WRITE(6,1001)
  WRITE(6,107)XBAR
  WRITE(6,108)XAGA
  XWT=XAGA
  CALL CONCEN(CTEMP,T10,T20,W,XEQ)
  XGAG=XEQ
  WRITE(6,109)XGAG
  CALL INTERF(CARBON,XGAG,XAGA,C,XGAG1,XAGA1)
C
C Fe-C composición en la intercara
C
  TFEA=0.0D+00
  TFEB=0.0D+00
  WFE=8054.0D+00
  CALL CONCEN(CTEMP,TFEA,TFEB,WFE,XEQ)
  XFEC1=XEQ
  XFEC=XFEC1*(CARBON/XBAR)
C
C Temperaturas Críticas para la descomposición de la austenita
C en ferrita + pearlita.
C Temperaturas de equilibrio en centígrados.
C
  CALL AE3TEM(COMPOS,W,T10,T20,XAE3,TAE3)

```

```

CALL EUT(TAE3,CARBON,SI,MN,NI,MO,CR,W,T10,T20,TAE1,
& XEUTEC,COMPOS)
WRITE(6,2190)
WRITE(6,2160)TAE3
WRITE(6,2170)TAE1
WRITE(6,1404)XEUTEC
WRITE(6,2200)
C
C Sobresaturación
C
  OMEGA=((XGAG-XBAR)/(XGAG-XAGA))
C
C Equilibrium volume fractions
C
  FMAX=1-OMEGA
  PMAX=OMEGA
C
C Coeficiente de difusión de carbono en la austenita con la temperatura
C Este coeficiente tiene en cuenta la influencia de otros aleantes
C
  T=CTEMP+273.0D+00
  CALL DIFFUS(DIFFC,XBAR,T,W)
  WRITE(6,1010)DIFFC
C
C ****Cálculo del crecimiento de ferrita****
C
C Constante de crecimiento parabolico unidireccional(ALPHA).
C
  CALL ALPH(W,XBAR,CTEMP,XAGA,XGAG,ALPHA,ALPHA2,D)
  CALL ALP(XGAG,XBAR,XAGA,D,CTEMP,ALPHA1)
  ALP3D=ALPHA
  WRITE(6,111)ALPHA
  WRITE(6,1434)ALPHA1
  DIFF=D
C
C Semi-espesor de alotriomorfo bajo crecimiento parabólico.
C
  ALPHA=ALPHA1
  Z=ALPHA*SQRT(TI)
  write(6,113)Z
C
C El Inmpingment empieza cuando se alcanza el tiempo (Z=Z1)
C Z1: Gilmour et al, H.K.D.B Bhadeshia, Progress in materials
c Science, vol. 29, (1985), pp.321.)
C
  LINEAL=0.5*LINEAL
  XNORM1=CARBON
  Z20=LINEAL*(1-(XNORM1/XFEC))
  Z2=LINEAL*(1-(XNORM1/XGAG1))
  Z1=LINEAL*((XGAG1-XNORM1)/(XGAG1+XNORM1))
C
C Correction del paper de Guilmour del valor C11:
C ...In ecuation [5], c11(=xfec) is c'11(=xgag1) really
C
  XFEC=XGAG1
C

```



```

      T1=(Z1/ALPHA)**2
C
C ##### ----TIEMPO DE NUCLEACIÓN ----#####
C
C Cálculo del tiempo de nucleación de la ferrita alotriomórfica.
C Copyright Dr. H. K. D. H. Bhadeshia, University of Cambridge
C Based on MUCG46.FOR. Version 1.7 July 1993.
C Department of Materials Science and Metallurgy, Pembroke St.
C Cambridge CB2 3QZ
C
      SITE=1.0D-09
      DGAMMA=LINEAL*2.0D-02
      SV=2.0D+00/DGAMMA
      SIGMA=0.05D+00
      CALL AG(C,W,T10,T20,T,GMAX)
      LINEAL1=2.0D+04*LINEAL
      GV=GMAX/7.2D-06
C
C Valocidad de Nucleación de acuerdo a la teoría de nucleación clásica
C Nucleación en caras, aristas y esquinas
C
      CALL NUC(SITE,GSTAR,CTEMP,GV,BI,BIFACE,BIEDGE,BICORN,
& BIINC,SIGMA,LINEAL1,SITESUM,KF,KE,KC,KI)
      TEMP1=(TAE3+273.14)-T
C
C El tiempo de incubación para procesos difusionales obtenido por:
C Enomoto (JIM, 1998 & ISIJ, 1992) on the basis of Aaronson's model
C (Metall. Trans, 1988)
C
      IF (TEMP1.GT.0.0D+00) THEN
          NUETIME=DEXP((0.2990842d+05/(8.31432*T))+2.7347134d+00
& +DLOG(T)-2.0d+00*DLOG(DABS(GMAX)))
c      call nuclear(tae3,C,W,T10,T20)
C
C Cálculo de una nueva cosntante de acuerdo con el paper de Harry (Metal Science of 1982)
C
      ELSE
          WRITE(6,1152)
          GOTO 1745
      END IF

C #####
C
      WRITE(6,1208)Z1
      WRITE(6,1209)Z20
      WRITE(6,6010)z2
      WRITE(6,1800)NUETIME
      TMAX=(Z2/ALPHA)**2
      CALL FSAT(LINEAL,NSLI,Z2,XGAG1,XNORM1,DIFF,TMAX,CSAT)
      WRITE(*,*)XEUTEC,CSAT
C
C Número de fases
C
      IF (CTEMP.LT.TAE1) THEN
          IIC=1
          IF (CSAT.LE.XEUTEC) IIC=0

```

```

ENDIF
  IF (IIC.EQ.1) THEN
    WRITE(6,1415)
    WRITE(6,1333)
  ENDIF
  IF (IIC.EQ.0) THEN
    WRITE(6,1416)
    WRITE(6,1334)
  ENDIF
C
C Parámetros para el crecimiento de perlita.
C
  IF (IIC.EQ.1) THEN
    CALL PARAMETERS(CARBON,SI,MN,NI,MO,CR,CTEMP
&    ,TAE1,DIFF,COMPOS,WEIGHTH,VELMAX,WX1GC,C)
    WRITE(6,1513)
    WRITE(6,1020)VELMAX
    WRITE(6,1218)WX1GC
  ENDIF
  WRITE(6,1201)
  WRITE(6,22)
  WRITE(6,23)
C
C Datos incoherentes
C
  IF (TI.LE.NUETIME) THEN
    WRITE(6,1743)
    STOP
  END IF
C
C Estudio de Guilmour
C
  CON2=FLO(Z1,LINEAL,C2)
  TIMIMP=FIMP(0.0D+00,xnorm1,xgag1,xfec,lineal,DIFF,CON2)
  TZERO=TIMIMP
C
C Cálculo del de la concentración en el centro del (CL - value).
C
  DELTA=TIMESTEP
  WRITE(6,1205)
  DO 1203 TIM=0.0D+00,TI,DELTA
    JMAT=JMAT+1
    X=TIM-NUETIME
    IF (X.LE.0.0D+00) THEN
      ZTOT2=0.0
      ZS=0.0
      CL1=XNORM1
      VFIN=0.0
      VELFER=0.0
      GOTO 1719
    ELSE
      ZS=ALPHA*SQRT(X)
      IF (IIC.EQ.1) THEN
        ZTOT2=ZS
        CL1=XNORM1
        IF (ZTOT2.GE.Z2) ZTOT2=Z2
      
```

```

        TIMEFIN=TIM
        GOTO 2026
    ENDIF
    Z=ALPHA*SQRT(X)
    IF (Z.GE.Z1) IJ=IJ+1
    IF (Z.GE.Z1.AND.IJ.EQ.1) THEN
        IF (IIC.EQ.1) THEN
            TIMSTART=X
        ELSE
            WRITE(6,1202)
            TIMSTART=X
        END IF
    END IF
    IF (Z.LE.Z1) THEN
        ZTOT=Z
    ELSE
        Y=X+TIMIMP
        ZRT=RTSAFE(XNORM1,XGAG1,xfec,LINEAL,Y,DIFF)
        ZSTAG=ALPHA*SQRT(X)
        ZTOT1=ZTOT+ZRT
        IIP=IIP+1
        IF (IIP.EQ.1) THEN
            ZDELTA=ZRT
            TDELTA=X
        END IF
        ZTOT1=ZTOT1-ZDELTA
        IF (ZTOT1.GE.Z2) THEN
            IGUILMOUR=IGUILMOUR+1
            IF (IGUILMOUR.EQ.1) WRITE(6,1207)
            IF ((VELFER.GT.VELMAX.AND.PX1GC.GT.XBARN)
& .OR.(VELFER.GT.VELMAX.AND.PX1GC.LE.XBARN)
& .OR.(VELFER.LE.VELMAX.AND.PX1GC.GT.XBARN)) THEN
                TIMEFIN=TIM
                GOTO 1111
            ENDIF
        END IF
    END IF
    CL1=CL(XNORM1,XGAG1,LINEAL,ZTOT1)
    IF (CL1.LE.XNORM1) THEN
        CL1=XNORM1
    END IF
    IF (CL1.GE.XGAG1) CL1=XGAG1
    IF (ZS.LE.Z1) THEN
        ZTOT2=ZTOT
    ELSE
        ZTOT2=ZTOT1
    END IF
    IF (ZTOT2.GE.Z2) ZTOT2=Z2
C
C *****Fracción de Volumen de Ferrita de acuerdo a Guilmour*****
C
C Pro la simetria del problema, la fracción de volumen es la relación entre el semiespesor y
C la semilongitud del grano
C
2026      VF=2.0D-02*ZTOT2/DGAMMA

```

```

VFMAX=2.0D-02*Z2/DGAMMA
IF (VF.GE.VFMAX) VF=VFMAX
C
C ****Fracción de volumen de ferrita de acuerdo con Mehl-Johnson-Avrami****
C
C Proceso de nucleación y crecimiento simultáneo
C
      ALPHA3=ALPHA*1.0D-02
      CALL AVOLF(AREA,ANS,VFE,SV,BI,X,ALPHA3,VOL,XBAR,
& XAGA,XGAG)
      VFER=FMAX*VOL
C
C Cálculo de la velocidad de la intercara alpha - gamma en (m/s)
C
      IF (IIPPEAR.GE.1) THEN
        VELFER=0.5D-02*ALPHA/SQRT(X)
        GOTO 1241
      ENDIF
      IF (ZS.GT.Z1.AND.ZS.LT.Z2) THEN
        VELFER=2.0D-02*DIFF*((Z2-ZTOT2)/((LINEAL-ZTOT2)**2))
      ELSE
        IF (X.EQ.0.0D+00) THEN
          VELFER=0.0D+00
        ELSE
          VELFER=0.5D-02*ALPHA/SQRT(X)
        END IF
      END IF
      IF (ZS.GE.Z2) VELFER=0.0D+00
C
C *****Ferrita Idiomórfica según Jones y Bhadeshia*****
C
C Se considera un inclremeto de la energía almacenada para la nucleación
1241  TIDIO=690.0D+00+273.0D+00
      CALL AG(C,W,T10,T20,TIDIO,GIDIO)
      GMAXIDI=ABS(GIDIO)
      IF (ABS(GMAX).LE.GMAXIDI) THEN
        VFIDI=0.0D+00
        GOTO 1902
      ENDIF
C Volumen de inclusiones según la composición en O y S
C (A.O.Kluken and O.Gröng, Metall. Trans. vol. 20A, 1989, pp.1335-1349)
C
      VINCL=5.4D-02*(SULPHUR-0.003)+5.0D-02*O2
C
C Nucleación heterogénea en inclusiones aleatoriamente distribuidas dentro del grano
C
      IDINUC=BIINC
C
C Constante de crecimiento parabólico según Christian
C (ALP3D).
C
      KPROP=(BI*(ALPHA**3))/(6.7D+00*VINCL*IDINUC*(ALP3D**3))
      ALPH3D=ALP3D*1.0D-02
C
      DIAMEAN=2D-06
      SVINCL=(2.0D+00*VINCL*DGAMMA)/(DIAMEAN**2.0)

```

```

C
C Relación entre lugares de nucleación intragranulares
C
GBSITESAREA=1.0D-08*(1.0/((0.287D-9)**2.0))
GBSITESVOL=GBSITESAREA*SV
INCSITESVOL=VINCL/((4.0d+00/3.0d+00)*PI*(DIAMEAN/2.0D+00)**3)
SITERATIO=INCSITESVOL/GBSITESVOL
IF (ISITE.EQ.0) THEN
    WRITE(*,1655)VINCL
    WRITE(*,1656)SITERATIO
END IF
ISITE=ISITE+1
CALL IDIVOLF(ANSI,VFID,IDINUC,X,ALPH3D,VOLI,OMEGA,SVINCL)
CALL IDIVOLF(ANSIT,VFIDITOT,IDINUC,TI,ALPH3D,VOLIT,OMEGA,SVINCL)
VFIDI=(1.0D+00/(1.0D+00+KPROP))*FMAX*(VFID/OMEGA)
VFIDITOT=(1.0D+00/(1.0D+00+KPROP))*FMAX*(VFIDITOT/OMEGA)
VFALLO=(KPROP/(1.0D+00+KPROP))*VFER
1902 IF (VFIDITOT.LT.0.05) THEN
    VFALLO=0.95*VFER
ELSEIF (VFIDITOT.EQ.0) THEN
    VFALLO=VFER
ENDIF
C
C ****Perlita según Johnsson-Mehl-Avrami****
C
C Cálculo de la fracción de perlita bajo equilibrio y paraequilibrio
C Proceos de nucleación y crecimiento en la intercara ferrita - austenita
C The pearlite formation is assuming paraequilibrium growth.
C
IPARA=0
JPEARL=1
C
C Paraequilibrium IPARA=1; equilibrium IPARA=0
C
XBARN=XBAR+(((XBAR-XAGA)*VFER)/(1-VFER))
CARBON2=XBARN*(CARBON/XBAR)
IF (CARBON2.GE.(0.55D+00)) CARBON2=0.55D+00
C
C Equilibrio
C
CALL PEARL(CARBON2,SI,MN,0.0d+00,0.0d+00,0.0d+00,0.0D+00,
& CTEMP,1.0D+00, IPARA,
& PX1GC,PX2GC,PX1CG,PX2CG, PX1GA,PX2GA,PX1AG,PX2AG, VEL1,
& X1GC,X2GC,X1CG,X2CG, X1GA,X2GA,X1AG,X2AG,
& VEL2,SC,S,JPEARL)
C
C Cálculo del avelocidad de movimiento de la intercara máxima par la nucleación
C
CALL CRITICAL(CTEMP,TAE1,X1GC,DIFF,COMPOS,WEIGTH,VELMAX)
IF (VELMAX.LE.0.0D+00) VELMAX=0.0D+00
C
C Condición de nucleación de perlita: Velfer<Velmax.
C
IF (VELFER.GT.VELMAX.AND.X1GC.GT.XBARN) THEN
    TIPEAR=0.0D+00

```

```

        IIPPEAR=0
    ELSE
        IIPPEAR=IIPPEAR+1
        IF (IIPPEAR.EQ.1) TINUCPEAR=X
        TIPEAR=X-TINUCPEAR
    ENDIF
C
C Fracción máxima de perlita
C
        VPMAX=PMAX
C
C Crecimiento de perlita
C
        ALPHA3=ALPHA*1.0D-02
        CALL ISONUC(X,SV,BI,ALPHA3,XBAR,XAGA,XGAG,AB1,SUM)
C
C Nucleation sites on ferrite/austenite interface
C Fix number of nucleation sites per unit volume, for pearlite, based
C on the number of ferrite grains per unit volume(SI units)
C
        N=SV*SUM*1d-04
C
C Growth rate of pearlite controlled by volume diffusion of carbon
C in austenite ahead of the interface. Convert units from cm/s to m/s
C The influence of alloy elements is considered through the modification
C that these elements produce on carbon interface concentration.
C
        VEL=VEL2*1.0D-2
C
C Volume fraction of pearlite
C
        KP=1/(1-OMEGA)
        BTIME=TIPEAR
        VPEARL=1.0D+00-(DEXP(-4.0*3.14159D+00*VEL*VEL*VEL*BTIME
&      *BTIME*BTIME*KP*N/3.0D+00))
        VPEARL=VPMAX*VPEARL
C
C Variación relativa de longitud dilatométrica
C (Babu and Bhadeshia, Mat. Sci. and Tech., October 1990, p.1007)
C PEARAG y PEARCG son las concentraciones de perlita en las intercaras
C alpha/gamma en alpha y cementita/gamma en cementita.
C In wt%.
C
        PEARAG=(CARBON/XBAR)*PX1AG
        PEARCG=(CARBON/XBAR)*0.25D+00
        CALL DILATA(VFER,VF,VPEARL,CTEMP,CARBON,SI,MN,NI,MO,CR,V,XAGA1,
&      IIC,TAE3,PEARAG,PEARCG,DIL)
C
C*****[ Print data ]*****
C
        IF (IIC.EQ.0) THEN
            VT=VF+VFIDI
            VT=VT/VFMAX
            VPEARL=0.0D+00
        ENDIF
        IF (IIC.EQ.1) THEN

```

```

      VT=VFALLO+VFIDI+VPEARL
      VT=VT/(FMAX+PMAX)
      VF=0.0D+00
      ENDIF
1719 WRITE(6,1206)TIM,ZS,ZTOT2,VFALLO,VF,CL1,VELFER,VPEARL,DIL,VFIDI,VT
      IF ((IIC.EQ.0).AND.(VFER.GE.(0.95D+00*FMAX))) THEN
        WRITE(6,1207)
        GOTO 1120
      ELSEIF ((IIC.EQ.1).AND.(VOL.GE.0.999)) THEN
        WRITE(6,1031)
        GOTO 1120
      ENDIF
      ZM(JMAT)=ZTOT2
      VFM(JMAT)=VF
      VFERM(JMAT)=VFER
      CLM(JMAT)=CL1
      VPEARLM(JMAT)=VPEARL
1203 CONTINUE
1120 TIMEFIN=TIM
C
C Aviso de datos erroneos
C
1111 IF (TIMEPROF.GE.TIMEFIN) THEN
      WRITE(6,2100)
      WRITE(6,2130)
      WRITE(6,2120)
      TIMEPROF=TIMEFIN
      WRITE(6,2100)
      WRITE(6,2110)TIMEPROF
    END IF
    IF (TIMEPROF.LE.NUETIME) THEN
      WRITE(6,1743)
      GOTO 1745
    END IF
C
C -----Format statments only-----
C
C
1940 FORMAT(5X,'Carbon profile under Mehl-Johnson-Avrami-Coates ',
      &' theory',/)
1941 FORMAT(5X,'Carbon profile under Guilmour-Purdy-Kirkaldy ',
      &' theory',/)
1925 format(16x,e14.7,4X,E14.7)
1080 FORMAT(/,8X,'Profile corresponding at time of ',f7.2,' seconds',/)
1110 FORMAT(11x,'CARBON CONCENTRATION',5x,'DISTANCE (cm)',/)
1020 FORMAT(5X,'Highest rate of alpha/gamma to allow nucleation ',
      &'(m/s)=' ,e12.4)
1714 FORMAT(10X,'Half-thickness(cm)=' ,e14.7,/,10x,'Ferrite vol. frac='
      &,e14.7,/,10x,'Pearlite vol. frac=' ,e14.7)
1715 FORMAT(10X,'Half-thickness(cm)=' ,e14.7,/,10x,'Ferrite vol. frac='
      &,e14.7,/,10x,'Concentration of C in middle of gamma-grain=' ,e14.7)
1537 FORMAT(5X,'*Data from carbon profile ahead alpha/gamma ',
      &' interface at time=' ,f7.3, '***',/)
1513 FORMAT(/,15X,'*-*-Pearlite parameters-*-* ',/)
1415 FORMAT(/,5X,'Phases expected: Ferrite + Pearlite',/)
1416 FORMAT(/,5X,'Phases expected: Ferrite only',/)

```

```

1333 FORMAT(/,15X,'*****Theory of Mehl-Johnson-Avrami*****',/)
1334 FORMAT(/,13X,'*****Theory of Guilmoir-Purdy-Kirkaldy*****',/)
1404 FORMAT(18X,'Eutectoid concentration for this steel=',f10.8)
1258 FORMAT(20X,'Time to saturate all nucleation sites=',f10.2,'s')
1152 FORMAT(5X,'Temperature higher than Ae3. No Ferrite nucleation',/)
1800 FORMAT(5X,'Incubation time =',f10.2,' seconds',/)
1743 FORMAT(/,10X,'= = = TIME LOWER NUCLEATION TIME! = = = ',/)
6010 FORMAT(5X,'Maximum half-thickness in this system =',e14.6,/)
2190 FORMAT(/,15X,'<<<<<< CRITICAL TEMPERATURES >>>>>>',/)
2160 FORMAT(18X,'Ae3 temperature (C)=',f7.2)
2170 FORMAT(18X,'Ae1 temperature (C)=',f7.2)

2200 FORMAT(/,15X,'~::~::~::~::~::~::~::~::~::~::~::~::~::~',/)
2150 FORMAT(5X,'TIMESTEP in calculations=',f7.2)
2130 FORMAT(5X,'BE CAREFUL! No real data ')
2120 FORMAT(5X,'TIMEPROF fitted according AGS,Z1 & Z2 used')
2110 FORMAT(5X,'New time adjusted to metallographic parameters=',
& f7.2)
1655 FORMAT(12X,'Volume fraction of inclusions= ',e14.6)
1656 FORMAT(12X,'Ratio of nucleation site= ',e14.6)
2100 FORMAT(/)
2020 FORMAT(/,15X,'No impingement takes place',/)
1218 FORMAT(5X,'Carbon concn.(%wt) at gamma/theta interf. ',
& ' in austenite=',e14.5)
1216 format('-----',
& '-----',/)
1212 FORMAT(5X,'Holding time at this temperature=',f7.2)
1210 FORMAT(/)
1211 FORMAT('~~~~~Carbon Profile ahead interface~~~~~',
& '~~~~~')
22 FORMAT(/,1X,'Time(s)',6X,'Z-para. (cm)',2X,'Z-imp.(cm)',4X,
& 'V.frac-over',3X,
& 'VF-Guilmoir',2X,'CL (%wt)',2X,'Migration Rate(m/s)',2X,
& 'Pearlite',9X,'(dL/Lo)',4X,'Idiomorphic F.',6X,'Vol. Total',/)
23 FORMAT('~~~~~',
& '~~~~~',
& '~~~~~',
& '~~~~~')
1208 FORMAT(/,5X,'Inmpingment began at ',e14.6)
1209 Format(5X,'Maximum half-thickness in Fe-C system =',e14.6)
1207 FORMAT(/,7X,'*****End of ferrite growth under',
& ' Guilmoir aproximation*****',/)
1031 FORMAT(/,4X,'*****End of ferrite growth under',
& ' Mehl-Johnson-Avrami approx. *****',/)
1206 format(2X,f9.2,2(1X,e12.4),3(2X,e12.4),2X,e12.4,4(4X,e12.4))
1205 FORMAT(/,21X,'*****Parabolic Growth*****',/)
1202 format(/,21X,'*****Inmpingment begins*****',/)
1201 format(/)
106 format(/,5X,'C-C interaction energy in austenite ',
& ' in J/mol=',f8.3)
118 format(5X,'C-C interaction energy in ferrite ',
& ' in J/mol=',f12.3)
107 format(/,5X,'Mole fraction of C in austenite=',f7.5)
108 format(5X,'Concentration of carbon in alfa/gama interface',
& ' into ferrite=',f7.5)
111 format(5X,'Parabolic-thickening rate constant (3-D)',

```



```

      &' in cm/s**(1/2) =' ,E14.5)
1434 format(5x,'Parabolic-thickening rate constant (1-D)',
      &' in cm/s**(1/2) =' ,E14.5)
115  FORMAT(5X,'Austenite grain size ,in microns=',f6.2)
105  FORMAT(/,5X,'Isothermal temperature=',f6.1)
121  FORMAT('*****')
      &,'*****')
120  format(5x,'Holding time=',f7.2)
104  FORMAT(/,12X,'****Chemical composition****',///
      &,2x,'Carbon=',f6.4
      &,15x,'Silicon=',f6.4,/,2x,'Manganese=',f6.4,12x,'Nickel=',f6.4
      &,/,2x,'Molibdenon=',f6.4,11x,'Cromium=',f6.4,/,2x,'Vanadium='
      &,f6.4,13x,'Sulphur=',f6.4,/,2x,'Oxygene=',f6.4,/)
109  format(5x,'Concentration of carbon in alfa/gama interface',
      &' into austenite=',f10.8)
1001 format(/,15x,'~~~~~MOLE FRACTION~~~~~')
1002 FORMAT(/,15X,'~~~~~WEIGTH PERCENTAGE~~~~~')
1011 format(/,5x,'Carbon concentration of carbon at the bulk=',f7.5)
113  FORMAT(/,5X,'Half-thickness of the layer of ferrite ',
      &' in cm. NO INMPINGMENT =' ,E14.5)
1010 format(/,5x,'C difusion coefficient into austenite(cm**/s)=' ,
      &e14.5)
300  FORMAT(5X,'Number of particles per unit area =' ,D12.4)
8    FORMAT(5X,'DALPHA =' ,D12.4,' m ' ,/,5x,'DGAMMA =' ,D12.4,' m')
1745 STOP
      END

```